Elektrochemische Studien an Poly-nitro-phenol-derivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Franz Krüger

aus Saarbrücken.

1937

Druckerei W. May
Köln, Trajanstrasse 39
Telefon 94702

Berichterstatter: Professor Dr. E.Hertel.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Hertel, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit angefertigt wurde, spreche ich für seine freundliche Unterstützung und Förderung, sowie für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegen brachte, meinen allerherzlichsten Dank aus.

Meinen Eltern.

Inhaltsangabe.

I. Einleitung S. 1

II. Studien über Vorgänge an der Anode bei der Elektrolyse von Pikraten in nichtwässrigen Lösungsmitteln " 3

1. Allgemeine Beschreibung der zu untersuchenden Erscheinung " 3

2. Untersuchungsapparatur " 6
a. Elektrolysengefäß " 6
b. Schaltungsschema " 8

3. Ermittlung der "kritischen Stromdichte" " 10

4. Die "obere kritische Stromdichte" " 17

5. Verhalten des Anodenpotentials in dem vor der Anode befindlichen Elektrolyten " 18

6. Einfluß des Lösungsmittels " 21

7. Einfluß des Elektrodenmaterials " 21
a. Platinanode " 23
b. Goldanode " 23
b^1. Anodenpotentialsprünge und Stromstärke-Zeit-Kurven am Gold " 25
c. Silberanode " 23
d. Kupferanode " 24
e. Aluminiumanode " 24
f. Eisenanode " 27
g. Nickelanode " 31
h. Cadmium- und Kohleanode " 36
i. Zinnanode " 36
j. Zinkanode " 38
k. Magnesiumanode " 39

8. Verhalten des Anodenpotentials nach Unterbrechung des Stromes. " 39
a. Platinanode " 39
b. Silberanode " 41

9. Verhalten des Anodenpotentials, Kathodenpotentials und der Stromdichte bei Änderung des Elektrolyten " 43

10. Elektrolysenprodukte S. 48
a. Anodenraum " 48
b. Kathodenraum " 49
c. Elektrolysenprodukte bei Verwendung von in Lösung gehenden Anoden. " 49

11. Deutung der Versuchsergebnisse " 50

III. Zersetzungsspannungen an verschieden substituierten Ammoniumdinitrophenolaten " 52

IV. Der Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Dinitroanisolen " 54

1. Einleitung " 54

2. Herstellung der zu den Messungen erforderlichen Reagentien " 55
a. Herstellung des 2,6-Di-nitro-p-kresols " 55
b. Methylierung der Phenole " 56
c. Herstellung des p-Di-methyl-anisidins " 56
d. Herstellung der Reaktionsprodukte " 57

3. Gang der Untersuchung " 58

4. Das Reaktionsgefäß " 59

5. Beschreibung der Versuche " 59

I. Einleitung.

Im Lauf der letzten Jahre sind auf Veranlassung von Professor Hertel mehrere Untersuchungen durchgeführt worden, um den Einfluß der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen quantitativ zu ermitteln. Zur Zeit sind wir bereits sehr gut orientiert über die Wirkung von Substituenten auf Aminogruppen.

Ich hatte die Aufgabe, die Wirkung von Substituenten auf Sauerstoff-Atome bzw. -Ionen zu studieren, die an aromatische Kerne gebunden sind. Es erwies sich als unzweckmäßig, mit Phenol und seinen Monosubstitutionsderivaten selbst zu arbeiten, da diese Körper für die in Betracht kommenden Reaktionen zu reaktionsträge sind, vielmehr boten sich in den Salzen und Estern des 2,6-Dinitrophenols und seinen p-Substitutionsprodukten geeignete Stoffe. Die Untersuchungen gingen von folgenden Fragestellungen aus:

1. Wie wirken die p-ständigen Substituenten in den Derivaten des 2,6-Dinitroanisols auf deren Fähigkeit, die Methylgruppe an einen Acceptor abzugeben?
2. Wie wirken p-ständige Substituenten auf die elektrostatischen Eigenschaften des Sauerstoffions in den Salzen von 2,6-Dinitrophenol und seinen p-substituierten Derivaten?

Zur Charakterisierung der elektrostatischen Eigenschaften sollten die Zersetzungsspannung, das Verhalten des Anodenpotentials in Abhängigkeit von der Spannung, die elektrolytische Leitfähigkeit usw. messend verfolgt werden.

Das Ergebnis der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen kann kurz zusammengefaßt werden in die Sätze: Hinsichtlich der Wirkung auf die Methoxygruppe im 2,6-Dinitroanisol ordnen sich die p-ständigen Substituenten in die gleiche Reihenfolge ein wie hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Dimethylaminogruppe. E. Hertel und J. Dressel[1] haben die direkte Messung der Reakti-

1) Sonderdruck aus "Zeitschrift für physikalische Chemie", B 29, 178-191, 1935.

onsfähigkeit der Dimethylaminogruppe bei verschiedenen p-Substituenten durchgeführt. Ein Vergleich zwischen den Wirkungen der p-Substituenten auf die Dimethylaminogruppe und den Wirkungen der p-Substituenten auf die Methoxygruppe läßt erkennen, daß gleiche oder gleichartige Substituenten z.B. Halogene größenordnungsmäßig in beiden Fällen dieselbe Wirkung auf die funktionelle Gruppe ausüben.

Die elektrostatischen Eigenschaften des Sauerstoffatoms, das in den Ionen des 2,6-Dinitrophenols Träger der negativen Ladung ist, werden durch die p-ständigen Substituenten kaum beeinflußt.

Mein Messen der Zersetzungsspannung konnte festgestellt werden, daß das Anodenpotential nach dem Überschreiten einer bestimmten, angelegten Spannung sprunghaft einen bedeutend höheren Wert, als eigentlich zu erwarten war, annahm. Dieser Sprung soll nun im folgenden systematisch auf seine Ursachen hin untersucht werden.

II. Studien über Vorgänge an der Anode bei der Elektrolyse von Pikraten in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

1. Allgemeine Beschreibung der zu untersuchenden Erscheinung.

Im Verlauf einer Arbeit (Nising)[1], deren ursprüngliche Zielsetzung darin bestand, definierte Produkte bei der Elektrolyse von Pikraten in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu erhalten und zum Gegenstand einer Studie zu machen, wurde die Abhängigkeit des Anodenpotentials und der Stromstärke von der angelegten Spannung messend verfolgt. Hierbei wurde folgende Erscheinung aufgefunden, die uns interessant genug erschien, um sie eingehender zu studieren.

Legt man an die Enden einer Elektrolytsäule, bestehend aus einer Lösung von Bariumpikrat in wasserfreiem Methylalkohol mit Hilfe von Platinelektroden eine Spannung, die man kontinuierlich steigern oder abnehmen lassen kann, so zeigt sich, daß unterhalb 2,6 Volt praktisch kein Stromdurchgang erfolgt. Beim Überschreiten dieser Spannung (Zersetzungsspannung V_0) setzt der Stromdurchgang ein, wobei das Ohmsche Gesetz erfüllt ist:

$$I = k\,(V - V_0).$$

Das Anodenpotential ist innerhalb des Intervalls $0 - V_0$ rasch angestiegen. Oberhalb V_0 steigt es langsam und proportional mit der stromtreibenden Spannung weiter. Plötzlich springt es innerhalb weniger Sekunden auf einen fast 1 Volt höheren Wert, nach dessen Einstellung es sich bei weiterer Steigerung der angelegten Spannung wieder langsam und proportional der Zunahme der angelegten Spannung steigert. (Figur 1.) Schließt man den Strom unter einer genügend hohen Spannung über dem Elektrolyten, so nimmt das Anodenpotential einen zeitlichen Verlauf, der in Fig. 2 zur Darstellung gebracht wird.

1) Kurt Nising, Diss., Bonn, 1935.

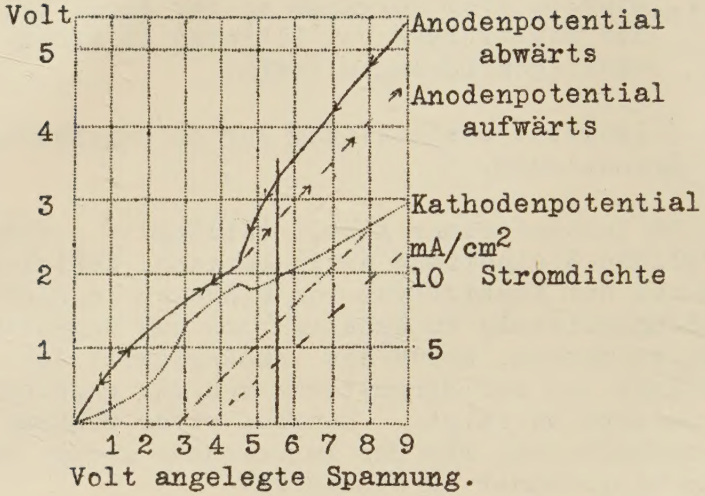


Fig. 1.

Anodenpotential, Kathodenpotential, Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung.

Temp. 15°. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodenfläche 0,5 cm². Abstand 8 cm.

Ang. Spann.	Stromdichte	Anodenpotential i.V.	Kathoden-potential i.V.
9,01	11,7	5,44	2,92
8,0	9,4	4,83	2,62
7,0	7,3	4,19	2,32
6,5	6,2	3,94	2,16
6,0	5,04	3,57	1,99
5,5	4,04	3,22	1,89
5,0	3,36	2,85	1,76
4,5	4,2	2,21	1,94
4,0	3,0	2,0	1,73
3,0	1,0	1,57	1,29
2,0	-	1,33	0,516
1,0	-	0,705	0,246

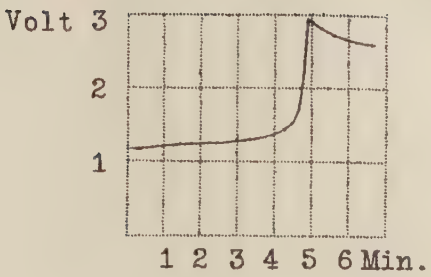


Fig. 2.

Anodenpotential als Funktion der Zeit.Darstellung eines Sprunges.

6 Volt angelegte Spannung. Anodenoberfläche 0,98 cm^2. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol (ges.). Kathode: 8 cm^2. Abstand der Elektroden 10 cm. Temp. 19,8° C.

Minuten	Anodenpotential i.V.
1,66	1,20
2,53	1,24
3,38	1,28
3,83	1,32
4,13	1,36
4,34	1,40
4,48	1,44
4,53	1,48
4,58	1,52
4,91	2,95
5,13	2,84
5,29	2,80
5,44	2,76
5,56	2,72
5,75	2,68
6,00	2,64
6,33	2,60
6,66	2,56

Während des Sprungs des Anodenpotentials sinkt die Stromstärke beträchtlich herab. Nach Vollendung des Sprungs ist das Ohmsche Gesetz wieder erfüllt, der Proportio-

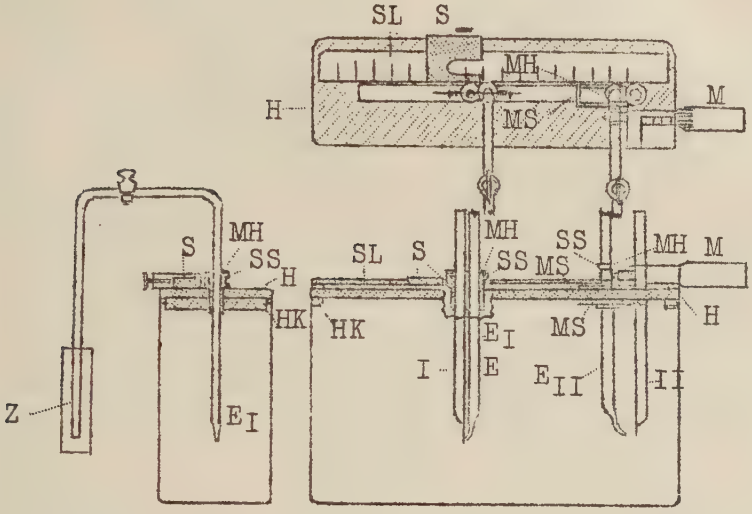
nalitätsfraktor hat aber einen anderen (kleineren) Wert als vor dem Sprung. Fig. 1 gibt ein Bild für einen solchen Fall. Geht man den umgekehrten Weg, läßt man eine hohe angelegte Spannung kontinuierlich abnehmen, so tritt beim Unterschreiten eines bestimmten Spannungswertes ein sprunghaftes Absinken des Anodenpotentials ein. Die Spannung V'_u, bei der der Sprung "von oben nach unten" eintritt, fällt aber nicht zusammen mit der Spannung, bei der der Sprung "von unten nach oben" stattfindet, und zwar liegt letztere höher als erstere. Wir können also sagen, daß wir bei der Elektrolyse von Bariumpikrat in Methylalkohol an der Anode zwei verschiedene, stabile Zustände unterscheiden müssen, von denen der erste, im folgenden der "untere" Zustand genannt, innerhalb des Spannungsbereiches V_o aufwärts bis V_u stabil ist, der andere "obere" Zustand bei höheren Spannungen bis herab zu V'_u.

Es war also zunächst die Frage zu klären, ob der Wert V_u ein für den Elektrolyten charakteristischer, kritischer Wert sei. Wie zu erwarten war, ist das nicht der Fall. Man braucht nur den Abstand der Elektroden oder die Konzentration des Elektrolyten zu ändern, so ändert sich auch der Wert V_u. Verlängerung der Strombahn sowie Verringerung der Konzentration führen zu höheren Werten für V_u. Es zeigte sich, daß die anodische Stromdichte einzig und eindeutig den für das Eintreten des Anodenpotentialsprunges charakteristischen Wert liefert. Die Stromdichte, die an der Anode gerade herrschen muß, um den Eintritt des Sprunges zu erzwingen, wird als "kritische Stromdichte" bezeichnet. Daß es sich lediglich um einen "Anodeneffekt" handelt, geht daraus hervor, daß für das Eintreten des Sprunges nur die Größe des Quotienten Stromstärke durch Anodenfläche maßgebend ist. Die Größe der Kathodenfläche ist völlig gleichgültig. Rühren des Elektrolyten selbst mit hoher Rührgeschwindigkeit im Kathodenraum ist ohne jeglichen Einfluß auf das Eintreten des Sprunges, ein weiterer Beweis dafür, daß es sich um einen "Anodeneffekt" handelt.

2. Untersuchungsapparatur.

a. Elektrolysengefäß: Zur Messung des Anodenpotentials, Kathodenpotentials und der Stromstärke in Abhän-

keit von der angelegten Spannung wurde folgende Versuchsanordnung getroffen (Skizze a):

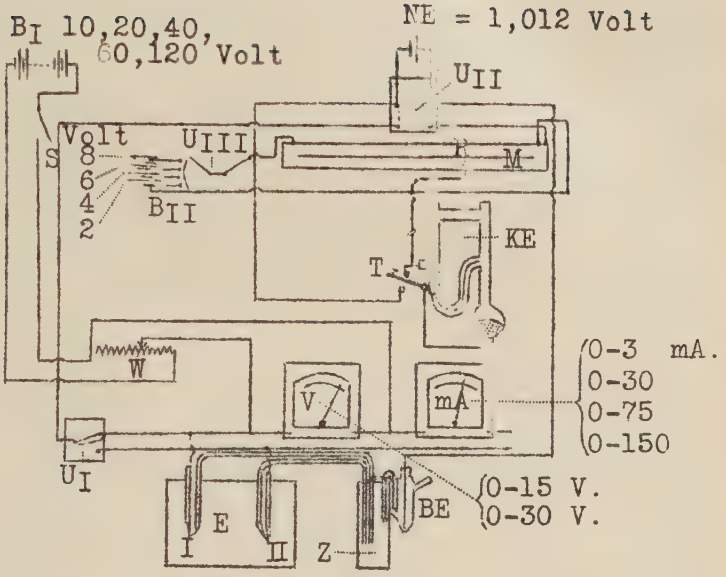


Skizze a.

Das Elektrolysengefäß E ist eine Glaswanne mit den Maßen 50 mm breit, 180 mm hoch und 210 mm lang. H ist Hartkautschukplatte, die auf der Wanne aufliegt und Träger der Elektroden I und II ist. Die Hartkautschukplatte ist auf der unteren Seite an beiden Enden mit Hartkautschukklötzchen HK versehen, die es ermöglichen, die Platte auf dem Elektrolysengefäß immer in dieselbe Stellung zu bringen. Die Elektrode I ist zusammen mit dem zugehörigen elektrolytischen Stromschlüssel E_I an dem Schlitten S einer Schieblehre SL angebracht. Die Schieblehre hat ihren Nullpunkt bei der Elektrode II. Für die Messungen war es von Wichtigkeit, daß der Abstand zwischen Kathode und Anode einerseits und der Anode und dem zugehörigen Stromschlüssel andererseits genau bekannt war. Der Abstand zwischen den beiden Elektroden kann auf der Schieblehre mittels Nonius auf ein Zehntel mm genau abgelesen werden.

Die Elektrode II kann nicht verschoben werden. Sie ist der Nullpunkt für die Schieblehre und für die Mikrometerschraube M. Mittels der Mikrometerschraube kann man den Abstand zwischen der Elektrode II und ihrem Stromschlüssel E_{II} auf ein Hundertstel mm genau ablesen. Der Stromschlüssel steckt in einer Metallhülse MH, die als Schlitten ausgebaut ist. Der Schlitten ist auf der einen Seite mit dem Ende der Mikrometerschraube verbunden und läuft auf zwei auf der Hartgummiplatte befestigten Messingschienen MS. Der größte Abstand, der erreicht werden kann, ist 15 mm. Als Elektroden dienen Bleche verschiedener Größe und verschiedenen Materials, die mittels Platindrähten an mit Quecksilber gefüllten Glasröhren durch Einschmelzen angebracht sind. Man befestigt die Elektroden, indem man die Glasröhren durch die Messinghülsen MH steckt und mittels der Stellschrauben SS feststellt. Die Bohrungen der Hülsen sind dem äußeren Durchmesser der Glasröhren genau angepaßt. Auf diese Weise werden Verschiebungen der Elektroden nach der Seite und nach oben und unten unmöglich. In ähnlicher Weise sind die elektrolytischen Stromschlüssel befestigt. Sie enden in unmittelbarer Nähe der Elektroden und verbinden sie mit dem Zwischengefäß Z.

b. Schaltungsschema: (s. Skizze b, S.9)
B ist die Batterie des Hauses, die durch eine Schalttafel das wahlweise Abgreifen von 10, 20, 40, 60 und 120 Volt Klemmspannung gestattet. Die + und - Leitungen führen über einen Ausschalter S hinweg zu den Klemmen eines 960 Ohm Schiebewiderstandes W für eine Belastung von 0,45 Amp. Das Voltmeter V ist ein Instrument mit Spiegelablesung und zwei Meßbereichen 0-15 Volt (1793 Ohm) und 0-30 Volt (3586 Ohm) der Firma AEG. Es müßte eigentlich an den Klemmen der Zelle E liegen. Da aber der Widerstand der Zelle von der gleichen Größenordnung ist wie der Widerstand des Voltmeters, so muß das Voltmeter an die Enden des Abgreifwiderstandes W angeschlossen werden. Dadurch kommt ein kleiner Fehler in die Messungen hinein, weil jetzt der Spannungsabfall über Zelle und mAmpèremeter gemessen wird. Dieser Fehler braucht praktisch aber nur bei niedrigen Stromstärken (0 - 0,00001 Amp.) berücksich-



Skizze b.

tigt zu werden. Die +Leitung führt vom Voltmeter über das mAmpèremeter mA zur Anode. Das mAmpèremeter ist ein Instrument mit Messerzeiger und Spiegelablesung. Es hat verschiedene umschaltbare Meßbereiche, deren Teilstriche wahlweise 0,02, 0,2, 0,5, 1 und 2 mAmp. angeben. Die -Leitung führt direkt vom Voltmeter zur Kathode.

U_I ist ein Umschalter, der es erlaubt, entweder die Kathode oder die Anode in die Leitung zum Schalter U_{II} einzuschalten. Durch U_{II} ist es möglich, einerseits die Batterie B_{II} gegen das Normalelement NE andererseits die Spannung Elektrode/Bezugselektrode BE gegen die Batterie B_{II} zu schalten. B_{II} ist eine Batterie, von der man durch einen Schalter S_{II} 2, 4, 6 und 8 Volt Klemmspannung abgreifen kann. Sie ist an die Klemmen des Meßdrahtes M angeschlossen. Von den beiden mittleren Polen des Umschalters U_{II} aus führen die eine Lei-

tung zur Bezugselektrode, die andere zu einem Kapillarelektrometer KE, das als Nullinstrument gebraucht wird. Das Kapillarelektrometer ist mit dem Rollschlitten R des Meßdrahtes M verbunden. Der Taster T schaltet beim Niederdrücken des Kapillarelektrometer in den Stromkreis ein und schließt es beim Hochgehen kurz. Der Heber der Bezugselektrode BE taucht in das Zwischengefäß Z ein. Von dem Zwischengefäß aus führen zwei elektrolytische Stromschlüssel, die durch Hähne verschließbar sind, zu der Kathode bzw. Anode. Stromschlüssel und Zwischengefäß sind beide mit Elektrolyt gefüllt. Die Bezugselektrode enthält Kalomel, 50 % zweifach normale Bariumchloridlösung und 50 % Methylalkohol.

3. Ermittlung der "kritischen Stromdichte".

Versuche hatten ergeben, daß der Sprung von "unten nach oben" umso schneller eintritt, je höher die angelegte Spannung über V_u liegt. Das legte den Gedanken nahe, die Zeitdauer zwischen Stromschluß und Potentialsprung als Funktion der Stromdichte zu studieren und durch Extrapolation der Zeitdauer/Stromdichtekurve auf die kritische Stromdichte zu schließen.

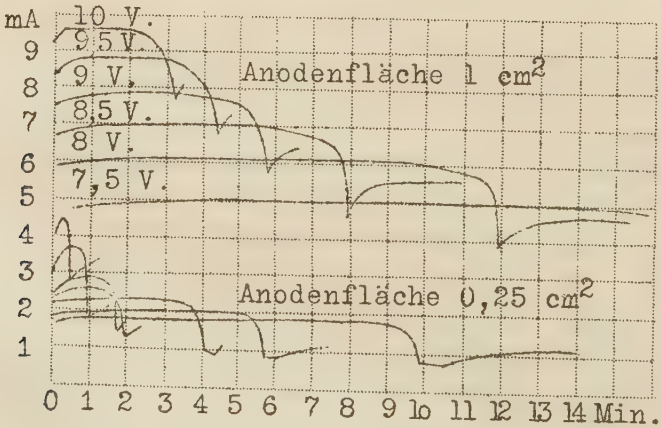


Fig. 3.

Stromstärke/Zeit-Kurven. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Kathode 0,25 cm^2. Temp. 25°. Platinelektroden Abstand 8 cm.

Tabellen zu Fig. 3.(Anodenfläche 1 cm^2).

10 Volt angel.Spann.		9,5 Volt angel.Spann.		9 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Min.	mAmp.	Min.	mAmp.	Min.
9,2	0,04	8,4	0,04	7,6	0,11
9,4	0,11	8,5	0,14	7,7	0,31
9,5	0,18	8,6	0,26	7,8	1,25
9,6	0,34	8,8	0,50	7,8	3,00
9,6	1,68	8,7	3,00	7,7	4,29
9,5	2,25	8,6	3,41	7,6	4,83
9,4	2,50	8,5	3,69	7,5	5,11
9,3	2,68	8,4	3,88	7,4	5,34
9,0	2,94	8,3	4,00	7,3	5,46
8,5	3,11	8,2	4,10	7,1	5,60
7,8	3,21	8,0	4,18	6,5	5,69
7,6	3,26	7,5	4,29	5,7	5,75
8,0	3,34	6,8	4,39	6,0	5,86
8,2	3,46	6,5	4,45	6,2	5,96
		7,0	4,50	6,3	6,21
		7,2	4,58	6,4	6,75
		7,3	4,79		

8,5 Volt angel.Spann.		8 Volt angel.Spann.		7,5 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Min.	mAmp.	Min.	mAmp.	Min.
6,7	0,08	5,9	0,03	4,8	0,50
6,8	0,25	6,0	0,33	4,9	2,50
6,9	0,81	6,1	1,50	5,0	4,50
7,0	2,00	6,2	7,00	5,0	11,58
7,0	4,00	6,0	8,76	4,9	14,00
6,9	5,61	5,9	10,31	4,8	16,00
6,8	6,66	5,8	11,28	4,6	33,00
6,7	7,16	5,7	11,51	4,5	33,60
6,6	7,50	5,6	11,63	4,4	35,68
6,5	7,64	5,5	11,69	4,3	36,63
6,3	7,76	5,0	11,78	4,0	36,84
5,4	7,84	4,0	11,86	3,5	37,00
4,7	7,93	3,9	11,93	3,45	37,20
4,3	7,98	4,0	12,03	3,6	38,33
5,0	8,08	4,1	12,08		

Fortsetzung: 8,5 Volt angel.Spann.		Fortsetzung: 8 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Min.	mAmp.	Min.
5,2	8,21	4,2	12,16
5,3	8,31	4,3	12,26
5,4	8,50	4,4	12,39
5,5	8,88	4,5	12,58
5,6	11,00	4,6	12,89
		4,7	14,00

(Anodenfläche 0,25 cm^2).

8 Volt angel.Spann.		7 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Min.	mAmp.	Min.	mAmp.	Min.
4,0	0,04	3,0	0,04	2,4	0,06
4,3	0,10	3,3	0,08	2,5	0,10
4,4	0,14	3,5	0,16	2,6	0,14
4,5	0,21	3,6	0,25	2,7	0,19
4,5	0,34	3,7	0,43	2,8	0,34
4,2	0,41	3,7	0,71	2,9	0,76
2,7	0,48	3,6	0,83	2,9	1,11
3,0	0,61	3,5	0,89	2,8	1,38
3,1	0,68	1,8	1,00	2,7	1,50
3,2	0,81	1,8	1,06	2,5	1,60
3,3	1,06	2,0	1,16	1,5	1,66
		2,1	1,23	1,4	1,73
		2,2	1,39	1,5	1,79
		2,3	1,63	1,8	2,03
		2,4	1,81		

6 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Min.	mAmp.	Min.	mAmp.	Min.
2,4	0,08	2,3	0,10	1,8	0,10
2,5	0,29	2,2	3,25	1,9	0,25
2,3	1,66	2,1	3,83	2,0	1,50
1,2	1,78	1,5	4,03	2,0	4,50
1,3	1,89	0,9	4,11	1,9	5,44

Fortsetzung: 6 Volt angel.Spann.

mAmp.	Min.
1,4	2,4
1,5	2,39

Fortsetzung: 6 Volt angel.Spann.

mAmp.	Min.
0,9	4,36
1,0	4,53
1,1	5,03

Fortsetzung: 6 Volt angel.Spann.

mAmp.	Min.
1,8	5,54
1,5	5,61
0,8	5,66
0,9	6,31
1,0	6,64
1,1	7,50

5,8 Volt angel.Spann.

mAmp.	Min.
1,6	0,16
1,8	2,00
1,7	9,29
1,6	9,53
1,5	9,58
0,8	9,66
0,7	9,79
0,8	10,58
0,9	11,00
1,0	12,16
1,1	14,00
1,1	16,00

Dieses Verfahren bewährte sich um so besser, als mit Annäherung der herrschenden Stromdichte von oben her an die kritische Stromdichte die Zeitdauer außerordentlich ansteigt, sodaß die Extrapolation auf eine unendliche Zeitdauer keinen großen Fehler in sich schließen kann. Legt man eine Spannung $V > V_u$ an die Elektroden, so stellt sich sehr schnell der Maximalwert der Stromdichte ein. Dieser Maximalwert bleibt eine gewisse Zeit lang konstant, um dann beim Eintritt des "Sprunges" zunächst langsam und dann sehr schnell auf einen Minimalwert abzufallen. Nach Vollendung des Sprunges wurde regelmäßig ein schwacher Wiederanstieg der Stromdichte beobachtet, der jedoch rasch zur Erreichung eines Grenzwertes führte. Fig. 3 zeigt eine

Serie von Stromdichte-Zeit-Kurven für einen willkürlich herausgegriffenen Versuch. In Fig. 4 sind die sich aus den Kurven der Fig. 3 ergebenden Zeitdauern für die Vollendung des Sprungs als Funktionen der Stromdichten dargestellt. Nachdem durch zahlreiche Versuche sicher gestellt war, daß der Eintritt des Anodenpotentialsprungs bei einer bestimmten Elektrolytlösung bei konstanter Temperatur nur von der anodischen Stromdichte abhängig ist, wurde untersucht, welchen Einfluß die Elektrolytkonzentration, die Temperatur, die Rührgeschwindigkeit, das Lösungsmittel und endlich das Anodenmaterial auf die kritische Stromdichte haben:

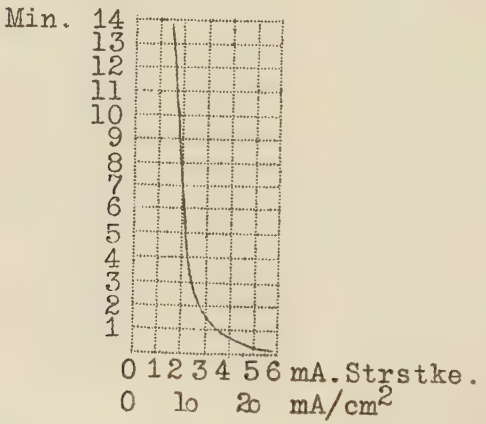


Fig. 4.

Zeitdauer bis zur Vollendung des Sprungs als Funktion der Stromdichte. Platinelektroden, Abstand 8 cm. Elektrodenfläche 0,25 cm^2.

Tabelle zu Fig. 4.

mAmp.	Min.	mAmp.	Min.
4,5	0,48	2,2	4,11
3,5	1,00	2,0	5,66
2,8	1,66	1,8	9,79
2,3	2,71		
2,5	3,47		

Um den Einfluß der Elektrolytkonzentration zu ermitteln, wurde die Zeitdauer/Stromdichte-Kurve für eine methylalkoholische Lösung aufgenommen, sodann die Lösung durch Hinzufügen des gleichen Volumens Methylalkohol verdünnt und wieder die Zeitdauer/Stromdichte-Kurve aufgenommen. Die beiden Kurven fallen innerhalb der Fehlergrenze zusammen. Die kritische Stromdichte ist also unabhängig von der Elektrolytkonzentration.

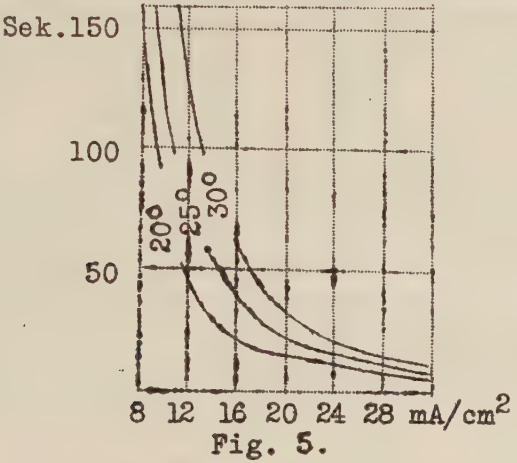


Fig. 5.

Zeitdauer/Stromdichte-Kurven für verschiedene Temperaturen.

Tabellen zu Fig. 5.

Temperatur 20°		Temperatur 25°		Temperatur 30°.	
mAmp./cm²	Sek.	mAmp./cm²	Sek.	mAmp./cm²	Sek.
30,8	4	30	7	31,6	11
24,8	5	22,8	13	26,8	15
24,4	13	18,8	25	22,4	23
19,6	21	16,8	32	18,8	38
15,6	37	10,6	75	14,8	68
12,8	39	10,4	176	13,2	104
9,21	90			11,6	175
8,0	186				

Einfluß der Temperatur: In Fig. 5 sind drei Zeitdauer/Stromdichte-Kurven gezeichnet, die an der gleichen methylalkoholischen Bariumpikratlösung bei verschiedenen Temperaturen (20°, 25°, 30°) aufgenommen wurden. Die kritische Stromdichte wächst mit steigen-

der Temperatur.

Temperatur	20°	25°	30°
Kritische Stromdichte . . .	7	9	11 mAmp./cm^2.

Einfluß der Rührgeschwindigkeit: Es wurde ein Elektrolysengefäß hergestellt, in dem Anodenraum und Kathodenraum durch ein mit don Gefäßwandungen verschmolzenes Diaphragma aus Sinterglas getrennt waren. Rühren des Elektrolyten selbst mit hoher Rührgeschwindigkeit im Kathodenraum ist ohne jeglichen Einfluß auf das Eintreten des Sprunges, ein weiterer Beweis dafür, daß es sich um einen reinen "Anodeneffekt" handelt. Rührt man dagegen im Anodenraum, so ergibt sich eine erhebliche Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der Rührgeschwindigkeit. Gerührt wurde mit einem Schraubenrührer, dessen Achse mit einom Tourenzähler gekuppelt war. Mit Hilfe von variablen Übersetzungen und Vorschaltwiderständen für den Rührmotor konnte die Tourenzahl innerhalb des Bereichs 0 - 35 Umdrehungen in der Sekunde variiert werden. Gemessen wurde folgendermaßen: Zu jedem Versuch wurde die gleiche Stromdichte 20 mAmp./cm^2 an der Anode erzeugt und die Zeit ermittelt vom Einschalten des Stroms bis zur Vollendung des Sprunges.

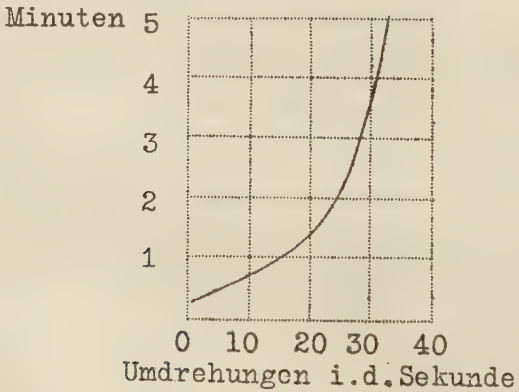


Fig. 6.

Abhängigkeit der Dauer bis zur Vollendung des Sprunges bei 20 mAmp./cm^2 Stromdichte von der Rührgeschwindigkeit.

Tabelle zu Fig. 6.

Umdrehungen i.d.Sek.	Min. bis zur Vollendung des Sprunges.
33	5,33
25	1,88
12	0,78
10	0,75
8,5	0,63
6,7	0,61
3,5	0,36
3,3	0,35
0	0,36

Von Versuch zu Versuch wurde die Rührgeschwindigkeit geändert. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Fig.6 graphisch dargestellt. Mit wachsender Rührgeschwindigkeit nimmt bei gleicher Stromdichte die Dauer bis zur Vollendung des Sprungs zunächst wenig, bei höheren Rührgeschwindigkeiten sehr stark zu. Durch intensives Rühren wird aber nicht nur der Eintritt des Sprungs, sondern auch das Einstellen der maximalen Stromstärke stark verzögert.

4. Die obere kritische Stromdichte.

Als obere kritische Stromdichte bezeichnen wir die Stromdichte, bis zu der man nach erfolgtem Sprung hinuntergehen kann, ohne daß das erhöhte Anodenpotential absinkt. Dieses Absinken setzt innerhalb eines ongen Bereichs plötzlich ein, sodaß die Aufnahme von Zeitdauer/Stromdichte-Kurven zur Ermittlung der oberen kritischen Stromdichte nicht erforderlich ist. Wir verfuhren so, daß zunächst eine hohe Spannung angelegt wurde, sodaß der Sprung sofort orfolgte. Dann wurde die Spannung stufenweise (1 Volt) gesenkt und das Verhalten des Anodenpotentials beobachtet. Beim Unterschroiten einer bestimmten Spannung setzt dann das Absinken des Anodenpotentials ein. Messungen an Anoden verschiedener Größen, sowie unter Variationen der Elektrodenentfernung und der Elektrolytkonzentration beweisen, daß auch der Eintritt des "Absprungs" unabhängig von den Dimensionen der Strombahn und der Elektrolytkonzentration ist, und bei konstanter Temperatur und ru-

hendem Elektrolyt nur von der anodischen Stromdichte abhängt. Die Abhängigkeit der oberen kritischen Stromdichte von der Temperatur ist in Fig.7 dargestellt.

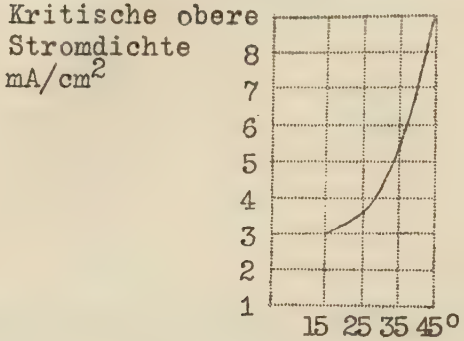


Fig. 7.

Abhängigkeit des Eintritts des Sprungs von oben nach unten von der Temperatur.

Kritische obere Stromdichte mAmp/cm²	Temperatur.
9,3	45°
5,3	35°
3,6	25°
3,0	15°

Analog den unteren kritischen Werten nehmen auch die oberen mit steigender Temperatur zu. Nach dem Geschilderten gibt es in jedem Fall einen Bereich, in dem sowohl der obere als auch der untere Zustand der Anode stabil sein kann. Je nachdem, ob man in diesen Bereich von höherer oder niedrigerer Spannung hineingeht, bleibt der obere oder der untere Zustand erhalten. Bei 35° z.B. ist zur Erzwingung des Sprungs eine Mindeststromdichte von 7 mAmp/cm² erforderlich, zur Aufrechterhaltung des oberen Zustandes kann man bis auf 5,3 mAmp/cm² zurückgehen.

5. Verhalten des Anodenpotentials in dem vor der Anode befindlichen Elektrolyten.

Die Änderung des Abstandes des elektrolytischen Stromschlüssels von der Anode bringt bei Verkleine-

rung des Abstandes eine Verkleinerung des Anodenpotentials mit sich. Bei größer werdendem Abstand vergrößert sich auch wieder zunächst stark, dann aber immer schwächer das Anodenpotential. Diese Änderungen treten nur auf, wenn die Zersetzungsspannung überschritten ist. Am stärksten werden sie bei hohen Stromdichten. Der größte Abfall erstreckt sich über einen ungefähr 2 mm breiten Raum vor der Anode, ein Beweis dafür, daß sich die Vorgänge, die den Anodenpotentialsprung hervorrufen, in unmittelbarer Nähe der Anode abspielen. Fig. 8 veranschaulicht durch einige Kurven das Verhalten des Anodenpotentials als Funktion des Abstandes von der Anode.

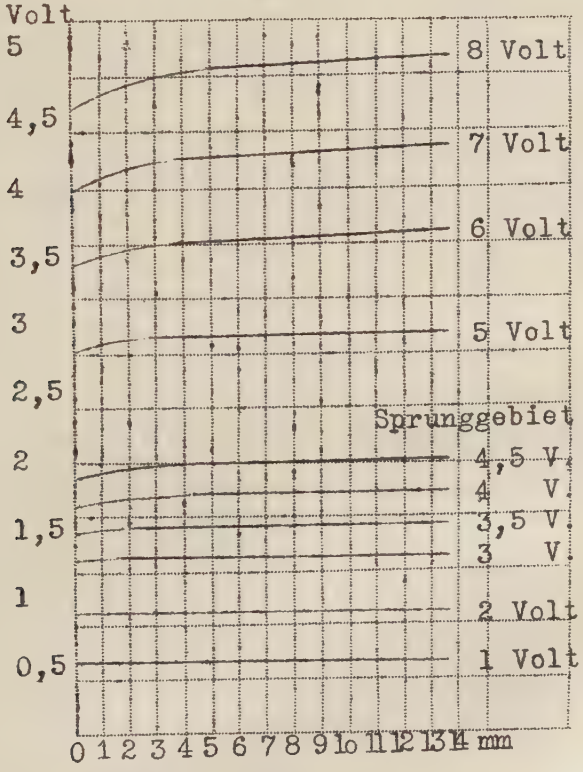


Fig. 8.

Verhalten des Anodenpotentials als Funktion des Abstandes von der Anode.

Tabellen zu Fig. 8.

1,o Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	0,52
8,5	0,52
3,5	0,52
0,5	0,52
0	0,52

2,o Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	0,87
8,5	0,87
3,5	0,88
0,5	0,88
0	0,88

3,o Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	1,29
8,5	1,29
3,5	1,29
0,5	1,28
0	1,27

3,5 Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	1,53
8,5	1,53
3,5	1,51
0,5	1,49
0	1,47

4,o Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	1,77
8,5	1,76
3,5	1,74
0,5	1,70
0	1,67

4,5 Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	2,01
8,5	2,00
3,5	1,96
0,5	1,91
0	1,89

5,o Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	2,94
8,5	2,93
5,5	2,91
3,5	2,90
2,5	2,88
1,5	2,87
0,5	2,85

6,o Volt angel. Spannung

mm	Anodenpot.i.V.
13,5	3,67
8,5	3,64
6,5	3,61
4,5	3,59
2,5	3,56
0,5	3,49

Fortsetzung s.S.21.

7,o Volt angel. Spannung		8,o Volt angel. Spannung.	
mm	Anodenpot.i.V.	mm	Anodenpot.i.V.
13,5	4,28	13,5	4,95
10,5	4,26	10,5	4,93
8,5	4,25	8,5	4,90
6,5	4,23	6,5	4,88
4,5	4,21	4,5	4,85
2,5	4,16	3,5	4,82
1,5	4,11	2,5	4,78
0,5	4,05	1,5	4,74
		0,5	4,65
		0	4,55

6. Einfluß des Lösungsmittels.

Außer Methylalkohol wurde als Lösungsmittel für Bariumpikrat noch Äthylalkohol und Aceton verwandt. Das Verhalten der Lösungen ist im Prinzip das gleiche, jedoch unterscheiden sich die Werte für die charakteristischen Stromdichten. Die kritische Stromdichte für Aceton bei 20° C ist etwa 20 mAmp/cm^2, für Äthylalkohol ca. 2 mAmp/cm^2, während sie für Methylalkohol 7 mAmp/cm^2 beträgt. Der Sprung des Anodenpotentials ist bei Acetonlösungen bedeutend größer, bei Äthylalkohollösungen kleiner. Ein charakteristischer Unterschied im Verhalten äthyl- und methylalkoholischer Lösungen besteht darin, daß der eigentliche Sprung des Anodenpotentials in Methylalkohol immer sehr schnell - innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde - erfolgt (Fig.2), während bei Äthylalkohol ein stetiges Ansteigen des Anodenpotentials beobachtet werden kann.

7. Einfluß des Elektrodenmaterials. (Fig.9)

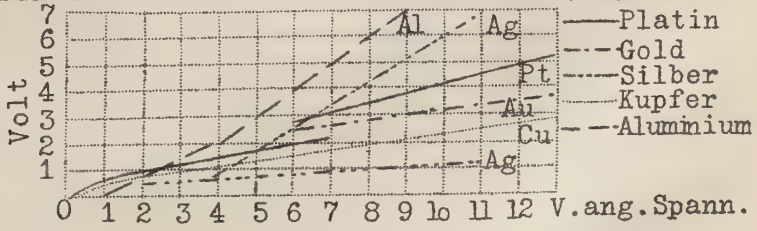


Fig. 9.

Anodenpotential, gemessen an Anoden aus verschiedenen

Metallen, dargestellt als Funktion der angelegten Spannung. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodengröße 0,25 cm^2. Elektrodenabstand 8 cm.

Tabellen zu Fig. 9.

Platinanode

V.angel. Spann.	An.Pot. i.V.	mAmp.
1	0,585	-
2	0,969	0,15
3	1,177	0,3
4	1,44	0,65
5	1,673	1,3
6	1,865	1,9
7	2,12	2,4
8	3,45	2,13
9	3,72	2,7
11	4,44	3,6
13	5,19	4,55

Goldanode

V.angel. Spann.	An.Pot. i.V.	mAmp.
1	0,565	-
2	1,09	0,1
3	1,37	0,35
4	1,53	0,8
5	1,70	1,43
6	1,86	2,1
7	2,70	2,2
8	2,82	2,85
9	2,97	3,49
10	3,13	4,08
11	3,28	4,71
12	3,43	5,41
13	3,58	6,15

Kupferanode

V.angel. Spann.	An.Pot. i.V.	mAmp.
1	0,136	0,08
2	0,262	0,25
3	0,848	0,45
4	1,263	0,7
5	1,48	1,45
6	1,60	2,2
7	1,76	2,75
8	1,92	3,4
10	2,24	4,6
12	2,61	5,9
14	2,98	7,2

Silberanode

V.angel. Spann.	An.Pot. i.V.	mAmp.
1	0,40	-
2	0,48	0,2
3	0,576	0,7
4	0,640	1,32
5	0,713	2
6	0,76	2,65
7	0,84	3,3
8	0,905	3,9
9	0,976	4,55
10	1,12	5,25
11	1,28	5,7
12	Sprung	1,9
rückw.gem.		
10	5,80	1,5
8	4,24	1,5
7	3,524	1,5

Fortsetzung:

Aluminiumanode			Silberanode		
V.angel. Spann.	An.Pot. i.V.	mAmp.	V.angel. Spann.	An.Pot. i.V.	mAmp.
			6	2,52	1,5
			5	1,378	1,5
1	0,081	0,1	4	0,72	1,2
3	1,40	0,15	3	0,576	0,7
5	2,86	0,35	2	0,48	0,2
7	4,88	0,3	1	0,44	-
9	6,88	0,28	0	0,40	-

a. Platinelektroden: Alle bisher erwähnten Versuche wurden mit Platinelektroden verschiedenster Größe durchgeführt. Die an ihnen erhaltenen Werte waren gut reproduzierbar. Eine Veränderung an der Anode infolge des Stromdurchgangs konnte auch bei lang andauernden Elektrolysen nicht beobachtet werden. Führt man die Elektrolyse mit sehr hohen Stromdichten durch (300 mAmp./cm^2), so beobachtet man im Mikroskop,wie sich die Anode allmählich mit einer Schicht von kristallinem Aussehen bedeckt. Die Stromdichte sinkt dabei auf etwa 100 mAmp./cm^2 herab. Bei den Stromdichten,die zum Auftreten des Anodensprungs führten, konnte eine Veränderung des Aussehens der Anodenflächen unter dem Mikroskop nicht festgestellt werden. Bemerkenswert ist noch, daß bei einer platinierten Anode der Anodensprung überhaupt nicht in Erscheinung tritt.

b. Goldanode: Ersetzt man die 0,25 cm^2 große Platinelektrode durch eine gleichgroße Goldelektrode,so verläuft die Anodenpotentialkurve sowie die Stromdichtekurve unterhalb des Sprungs in der gleichen Weise wie beim Platin. Der einsetzende Sprung ist jedoch am Gold weniger groß, die Stromdichte sinkt infolge des Sprungs weniger stark. Die Erscheinungen am Gold werden im Folgenden eingehender besprochen werden. Jedenfalls besteht kein grundsätzlicher Unterschied im Verhalten des Goldes gegenüber Platin. (s.Abschnitt b^1.)

c. Silberanode: Führt man eine gleichgroße Silberanode ein, so trifft man wesentlich andere Verhältnisse an. Die Anodenspannung steigt in Funktion des angelegten

Potentials langsamer an, die Stromdichte nimmt etwas stärker zu als bei Gold und Platin. Sobald jedoch der Sprung erfolgt, geht das Anodenpotential sehr stark hoch, während die Stromdichte auf einen sehr kleinen Wert (2-6 mAmp/cm^2) sinkt. Steigert man nach erfolgtem Sprung die angelegte Spannung, so steigt das Anodenpotential weiter stark an, die Stromdichte bleibt hingegen konstant, bzw. stellt sich immer wieder auf den nach dem Sprung angenommenen Wert ein. Reduziert man die angelegte Spannung, so geht das Anodenpotential wieder zurück, wobei die gleichen Werte angenommen werden wie bei der Aufwärtsbewegung. Die Stromdichte bleibt dabei wieder konstant.Erreicht das Anodenpotential den Wert, des es vor dem Sprung hatte, so mündet die Anodenpotentialkurve für das Anodenpotential nach dem Sprung in die Kurve für das Potential vor dem Sprung ein. Zu bemerken ist, daß von Versuch zu Versuch die Werte, die die Stromdichten nach erfolgtem Sprung annehmen, nicht immer gleich sind. Wir fanden nacheinander 3 mAmp., 5 mAmp., 2 mAmp., 6 mAmp./cm^2. Die Silberanode wurde im Verlauf der Elektrolyse angegriffen, sie bedeckte sich mit einem feinen Überzug, der vermutlich aus fein verteiltem Silber besteht.

d. Kupferanode: Das Anodenpotential als Funktion der angelegten Spannung nahm denselben Verlauf wie bei Platin und Gold, die Kurve ging aber bedeutend weiter, ohne daß das Auftreten eines Sprungs beobachtet werden konnte. Selbst bei einer Stromdichte von 40 mAmp/cm^2 war noch kein Sprung erfolgt. Die Stromdichtekurve nimmt einen geradlinien Verlauf ohne Unterbrechung. Bei der Elektrolyse geht Kupfer in Lösung.

e. Aluminiumanode: Die Aluminiumanode zeigt wieder ein ganz anderes Verhalten. Bei 1 Volt angelegter Spannung ist das Anodenpotential noch praktisch gleich 0. Geht man mit der angelegten Spannung höher, so steigt das Anodenpotential stark an, während die Stromdichte klein bleibt (unter 1 mAmp/cm^2) und zu höheren Spannungen hin abnimmt. Bei 5 Volt zeigen beide Kurven einen Knick. Legt man hohe Spannungen (bis 130 Volt) an, so kann man zwar einen momentanen Stromdurchgang erzwingen. Die Stromdichte geht immer sehr schnell auf einen Wert von 1 mAmp/cm^2 zurück.

b^1. Anodenpotentialsprünge und Stromstärke-Zeitkurven am Gold.

Es wurde schon im Abschnitt b darauf hingewiesen, daß die Stromstärke-Zeit-Kurven einen weniger starken Abfall zeigten als beim Platin. Fig. 10 gibt einen Vergleich zwischen einer Serie von Stromstärke-Zeit-Kurven an der Goldanode mit einigen Stromstärke-Zeit-Kurven an der Platinanode. Die Einstellung des Anodenpotentials an der Goldanode nimmt natürlich auch einen zeitlichen Verlauf. In Fig.11 sind einige Potentialsprünge an der Goldanode neben einigen an der Platinanode zur Darstellung gebracht.Man erkennt auch hier, daß die Sprünge an der Goldanode kleiner sind als an der Platinanode, jedoch in der Form einander stark ähneln.

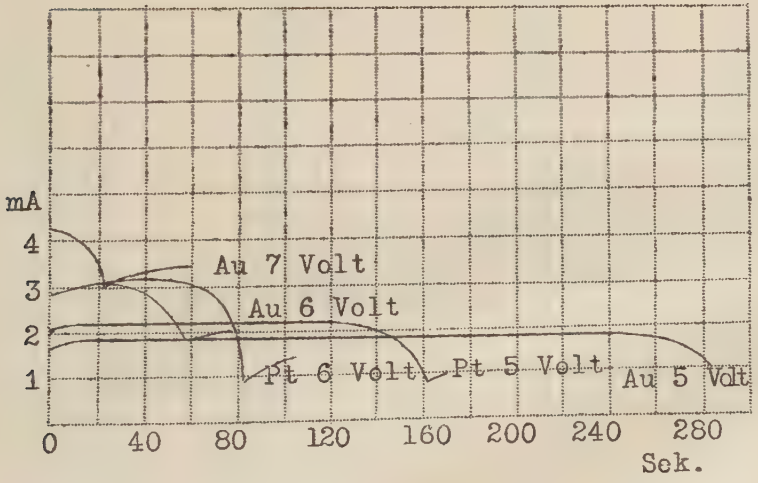


Fig. 10.

Vergleich zwischen Stromstärke-Zeit-Kurven an der Goldanode mit solchen an der Platinanode. Elektrolyt:Bariumpikrat in Methylalkohol.

Tabellen zu Fig.10. Goldanode.

7 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.		5 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
4,2	3	2,8	2	1,8	8
4	13	3,16	20	1,8	180
3,8	17	2,8	40	1,6	260
3,6	18	2,6	49	1,4	275
3,2	21	2,4	52	1,2	280
3	22	2	55	1	285
3,2	30	1,8	57		
3,4	60	2	75		

Platinanode.

5 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
2,1	3	2,8	3
2,2	45	3	10
2	140	3	63
1,8	150	2,8	73
1,6	154	2,6	76
0,8	160	2,2	79
		1,2	82
		1,0	85
		1,2	95
		1,4	105

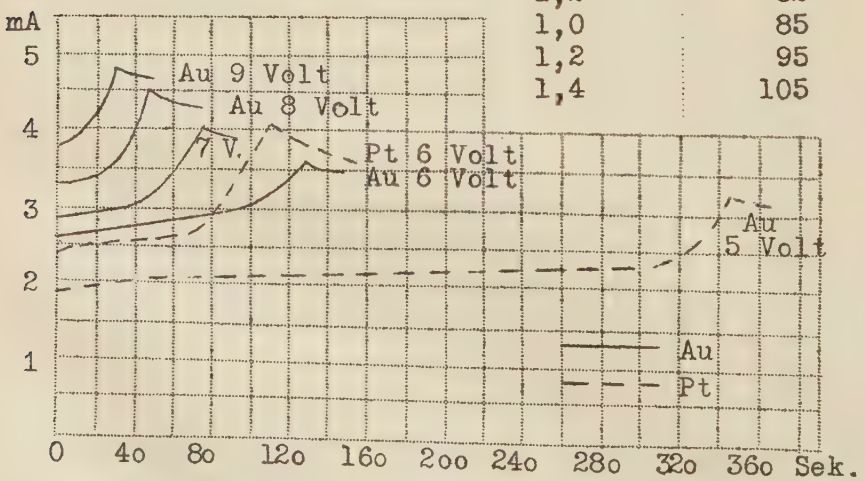


Fig.11.

Anodenpotentialsprünge an der Goldanode verglichen mit

solchen an der Platinanode. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol.

Tabellen zu Fig.11.

Goldanode.

6 Volt angel.		7 Volt angel.		8 Volt angel.	
An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.
2,67	20	2,85	8	3,31	7
2,76	45	2,99	40	4,54	45
2,85	75	3,23	55	4,27	60
2,91	90	4,07	75	4,25	75
3,55	130	3,84	95	4,25	90
3,43	145				

9 Volt angel.	
An.Pot.i.V.	Sek.
3,84	6
4,80	30
4,65	45

Platinanode.

5 Volt angel.		6 Volt angel.	
An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.
1,97	25	2,38	20
2,03	45	2,50	30
2,06	70	2,56	55
2,09	90	2,61	70
2,15	140	2,85	90
2,15	200	4,07	110
2,21	240	3,72	140
2,25	285		
2,27	310		
2,56	330		
3,20	345		
3,17	370		

f. Eisenanode: Die Anodenpotentialkurve zeigt bei der Eisenanode einen ähnlichen Verlauf wie beim Platin, (Fig.12) jedoch setzt der Sprung erst sehr spät bei einer Stromdichte von ungefähr 70 mAmp/cm^2 ein.Bemer-

kenswert ist auch, daß das Anodenpotential im Gegensatz zu Platin von 3,4 Volt angelegter Spannung an aufwärts kleiner ist als das Kathodenpotential.

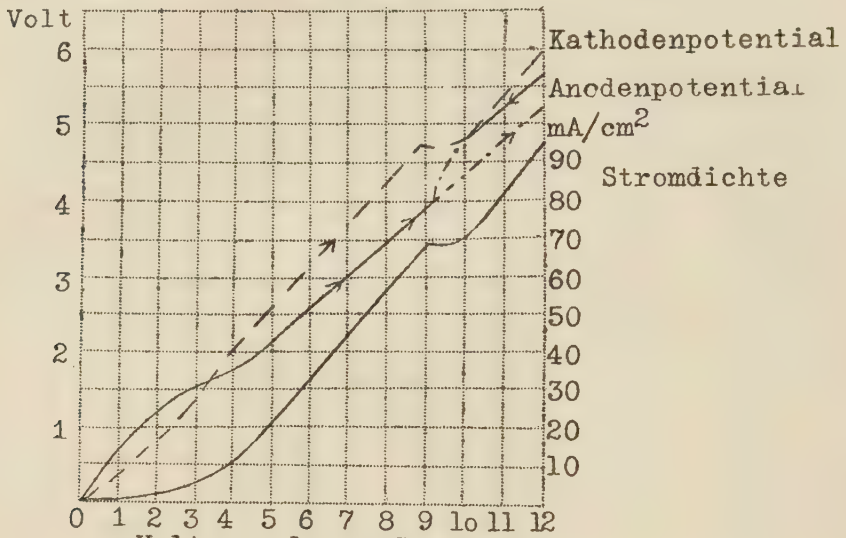


Fig.12.

Anodenpotential, Kathodenpotential, Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Eisenanode 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

V.angel. Spann.	Stromdichte	Anoden-potential i.V.	Kathoden-potential i.V.
1	0,16	0,613	0,369
2	1,44	1,25	0,762
3	4,8	1,52	1,37
4	10,4	1,75	2,05
5	21,12	2,13	2,56
6	33,6	2,59	3,15
7	45,6	3,00	3,74
8	57,6	3,47	4,25
9	68	3,91	4,69
10	69,6	4,79	4,74
11	81,6	5,21	5,36
12	92,8	5,60	5,88

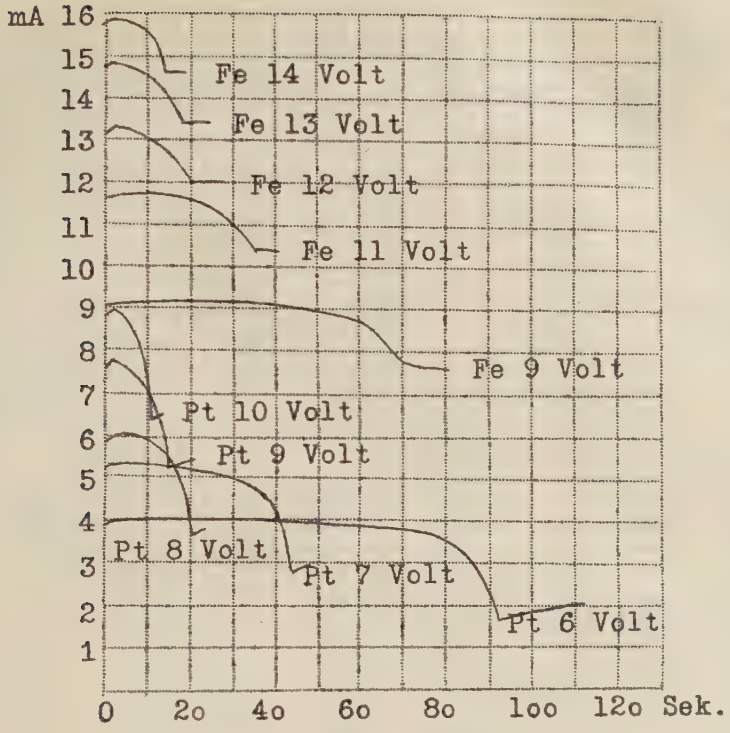


Fig. 13.

Vergleich zwischen Stromstärke-Zeit-Kurven an der Eisenanode und an der Platinanode. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodengröße 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Eisenanode.

14 Volt angel. Spann.		13 Volt angel. Spann.		12 Volt angel. Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
15,8	1	14,8	2	13,3	2
15,6	9	14,6	10	13,2	7
15,2	13	14,4	13	13	11
14,6	14	14,2	14	12,8	14
		13,8	16	12,6	16
		13,4	18	12,2	19
				12	21

Forts. S.30.

Fortsetzung: Eisenanode.

11 Volt angel. Spann.		9 Volt angel. Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
11,8	2	9,2	3
11,6	20	9	43
11,4	26	8,8	58
11,2	28	8,6	63
10,8	32	8,4	65
10,4	35	8	67
		7,8	69

Platinanode.

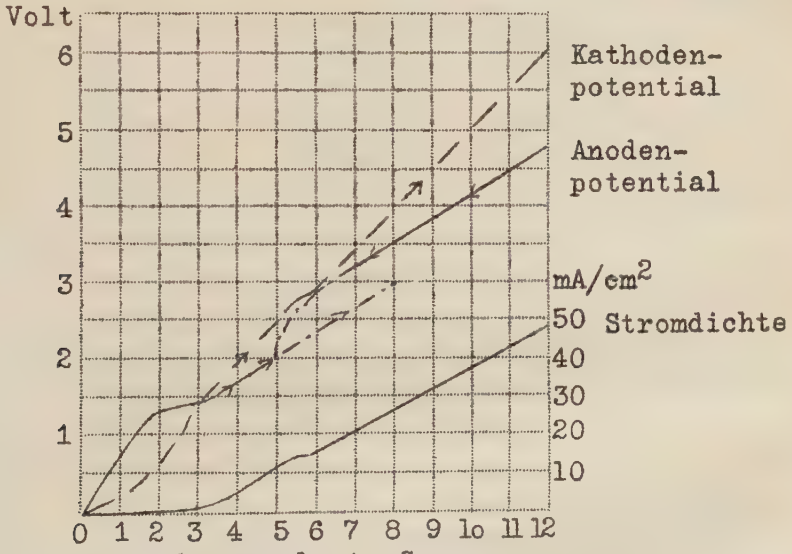
10 Volt angel. Spann.		9 Volt angel. Spann.		8 Volt angel. Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
9	1	7,8	2	6,1	2
8,84	4	7,6	5	5,8	10
8,6	6	7,4	8	5,6	14
8,2	8	7,2	10	5,2	17
7	10	7	11	4	20
6,4	12	6,8	12	3,7	22
		5,2	15		
		5,4	21		

7 Volt angel. Spann.		6 Volt angel. Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
5,4	2	4,2	3
5,2	7	4	13
5	23	3,8	45
4,8	32	3,6	75
4,6	37	3,4	81
4,2	40	3	85
2,8	43	1,6	90
3	50	1,8	99
		2	111

Im Verlauf der Elektrolyse geht das Eisen nicht in Lösung, sondern bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht, die es anscheinend gegen äußere Einflüsse passiviert. Fig.13 veranschaulicht den Unterschied zwischen den Stromstärke-Zeit-Kurven an der Eisenanode und den an der Platinanode. Man sieht, daß der Sprung beim Eisen

einen gemäßigteren Abfall hat als beim Platin. Die Eisenanode wurde vor dem Gebrauch durch Elektrolyse einer Ammonium-ferrosulfat Lösung mit einer dünnen Schicht von Elektrolyteisen überzogen.

g. Nickelanode: Die Nickelanode ähnelt in ihrem Verhalten der Eisenanode (Fig.14). Das Kathodenpotential liegt wie beim Eisen von etwa 3 Volt angelegter Spannung an aufwärts über dem Anodenpotential. Die Stromstärke-Zeit-Kurven haben beim Nickel ähnliche Formen wie beim Eisen. Die verlaufen jedoch viel flacher und liegen nur etwas über denen des Platins. (s. Fig. 15) Verfolgt man in Fig. 14 die Stromdichtekurve, so erkennt man, daß der Sprung bereits bei 12 mAmp/cm^2 einsetzt. Die Nickelanode wird im Laufe der Elektrolyse nur ganz schwach angegriffen.



Volt angelegte Spannung.
Fig. 14.

Anodenpotential, Kathodenpotential, Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Nickelanode 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Tabellen zu Fig. 14 s.S.32.

Tabellen zu Fig.14.

V.angel. Spann.	Stromdichte	Anoden-potential i.V.	Kathoden-potential i.V.
1	-	0,768	0,216
2	0,68	1,35	0,665
3	1,68	1,38	1,46
4	5,84	1,66	1,94
5	11,40	2,14	2,49
6	14,88	2,87	2,84
7	20	3,05	3,36
8	25,52	3,44	3,89
9	31,12	3,77	4,46
10	36,72	4,12	4,96
11	42,32	4,46	5,51
12	48	4,75	
rückm.gem.			
10	36,72	4,06	-
8	25,52	3,38	-
6	14,4	2,69	-
4	5,68	1,74	-
2	0,16	1,09	-

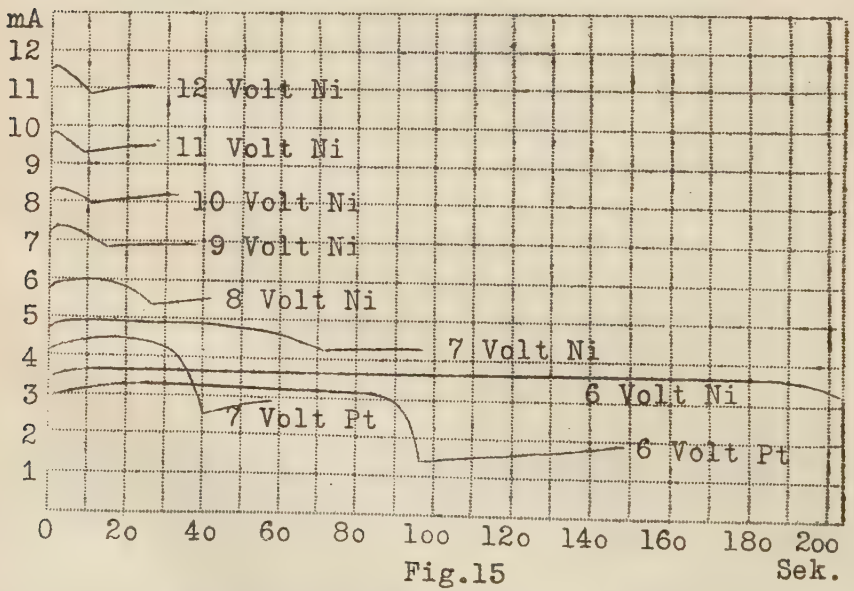


Fig.15

Vergleich zwischen Stromstärke-Zeit-Kurven an der Nik-

kelanode und an der Platinanode. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Nickelanode 0,25 cm^2, Platinanode 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Nickelanode.

12 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.	11 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.	10 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.
11,6	2	9,9	2	8,4	2
11,4	5	9,6	5	8,2	9
11,2	8	9,4	8	8	11
11	10	9,4	15	8,1	21
11,3	30	9,5	24	8,2	40
		9,6	45		

9 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.	8 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.	7 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.
7,4	3	6	4	4,9	5
7,2	9	5,8	20	4,8	20
7	12	5,6	23	4,6	60
6,8	15	5,4	26	4,4	67
6,9	30	5,5	60	4,2	71
7	90			4,3	120

6 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.
3,6	8
3,4	187
3,2	205
3	210

Platinanode.

7 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.	6 Volt angel. mAmp.	Spann. Sek.
4,2	2	3	2
4,4	20	3,2	45
4,2	32	3	90
3,8	36	2,8	92
2,4	40	1,4	96
2,6	45	1,4	110
2,8	60	1,7	150

Fig. 16 stellt drei Anodenpotentialsprünge, den des Cadmiums, den des Eisens und den des Nickels zum Vergleich nebeneinander. Auch hier kommen Ähnlichkeiten zwischen dem Eisen und dem Nickel deutlich zum Vorschein. Beim Cadmium ist der Sprung sehr stark verschwommen. Man kann fast sagen, daß es ein Pendeln um einen bestimmten Mittelwert ist, der sich dann am Schluß einstellt.

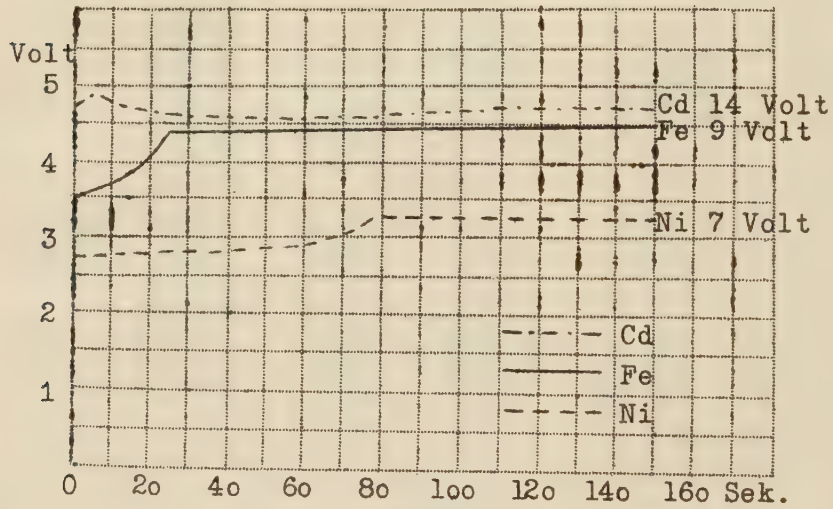


Fig.16.

Abhängigkeit des Anodenpotentials des Cadmiums, Eisens und Nickels von der Zeit. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodengröße 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Cadmiumanode		Eisenanode		Nickelanode	
An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.
4,88	5	3,75	12	2,76	10
4,71	15	4,42	40	2,85	45
4,65	30	4,42	70	2,91	60
4,59	40	4,48	30	3,31	80
4,57	50	4,55	210	3,29	120
4,59	75	4,60	240		
4,71	125				

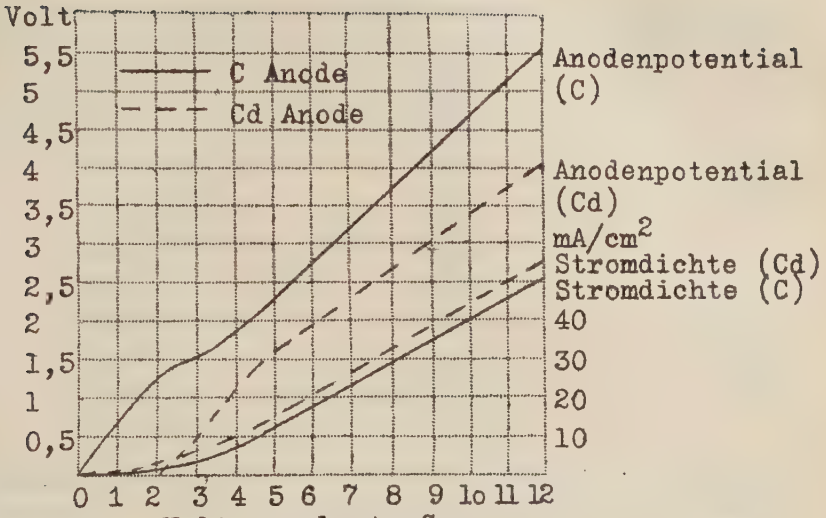


Fig.17.

Abhängigkeit des Anodenpotentials und Stromdichten von der angelegten Spannung an der Kohle- und der Cadmiumanode. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodengröße 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Cadmiumanode.

V.angel.Spann.	Stromdichte	Anodenpotential i.V.
1	0,68	0,29
2	2,88	-
3	6,64	0,436
4	9,6	1,076
5	14,24	1,69
6	20	1,93
7	26,4	2,29
8	32	2,67
9	37,6	3,5
10	43,6	3,37
12	52,4	4,07

Kohleanode s.S.36.

Kohleanode.

V.angel.Spann.	Stromdichte	Anodenpotential i.V.
1	0,16	0,674
2	0,96	1,24
3	2,8	1,46
4	6,4	1,81
5	12	2,26
6	17,6	2,71
7	23,2	3,22
8	24,8	3,70
9	34,4	4,17
10	40	4,62
11	45,36	5,08
12	50,8	5,56

h. Cadmium- und Kohleanode: Fig.17 zeigt die Anodenpotential- und die Stromdichte-Kurven des Cadmiums und des Kohlenstoffs in Abhängigkeit von der angelegten Spannung nebeneinander. Das Auftreten eines charakteristischen Sprunges konnte bei keinem von den beiden Metallen beobachtet werden.

i. Zinnanode: Beim Zinn sind die Stromstärke - Zeit-Kurven verhältnismäßig schlecht zu reproduzieren.Wenn man mit hohen Spannungen arbeitet, bekommt man Kurven wie in Fig. 18. Man erhält diese Form nur bei sauberen Elektroden. Die Elektroden bedecken sich nach ganz kurzer Zeit mit einer rotbraunen Schicht. Die Anode geht in Lösung.

Tabellen zu Fig.18.

30 Volt angel.Spann.		30 Volt angel.Spann.nach 1 Min. Unterbrechung im Anschluß an nebenstehende Kurve.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
23	3	13	2
21,4	10	12	17
22	15	13	27
24	20	14	32
25	25	14,8	45
26	35	14	55

Fortsetzung:

30 Volt angel. Spann.		30 Volt angel. Spann. nach 1 Min. Unterbrechung im Anschluß an nebenstehende Kurve.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
25	60	13	62
24	75	12	68
23	90	11	75
22	105	10	85
21	130	9	93
20	140	8	108
19	155	7	130
17	182	6	170
15	212		
13	232		
12	246		
11	267		
10	289		
0,9	315		
0,8	348		
0,7	398		
0,6	450		

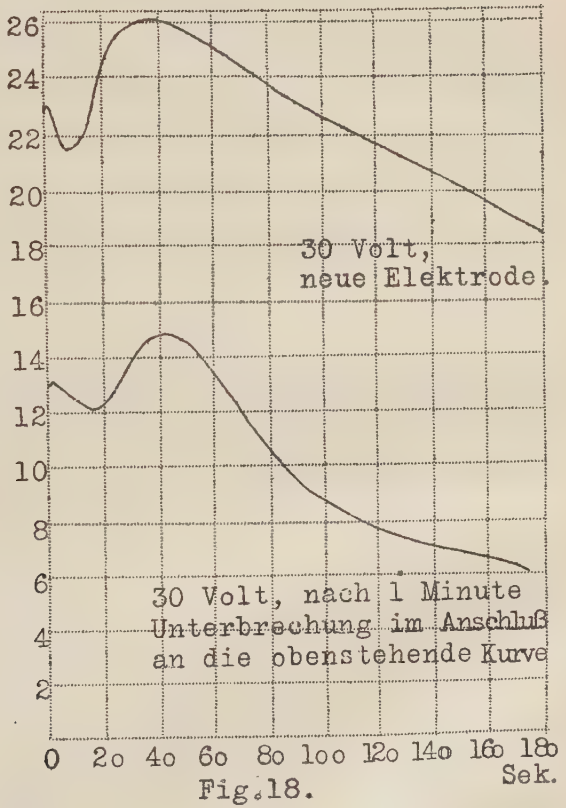


Fig. 18.

Stromstärke-Zeit-Kurven an der Zinnanode. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodenfläche 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

j. Zinkanode: Ein völlig merkwürdiges Verhalten zeigt die Zinkanode. Wenn man mit der angelegten Spannung über 2 Volt hinausgeht, so führt die zugehörige Stromstärke Schwingungen aus, die, wenn man sie in Beziehung zur Zeit setzt, der Darstellung in Fig. 19 entsprechen. Der Anstieg geht dabei etwa vier mal so schnell als der Abfall.

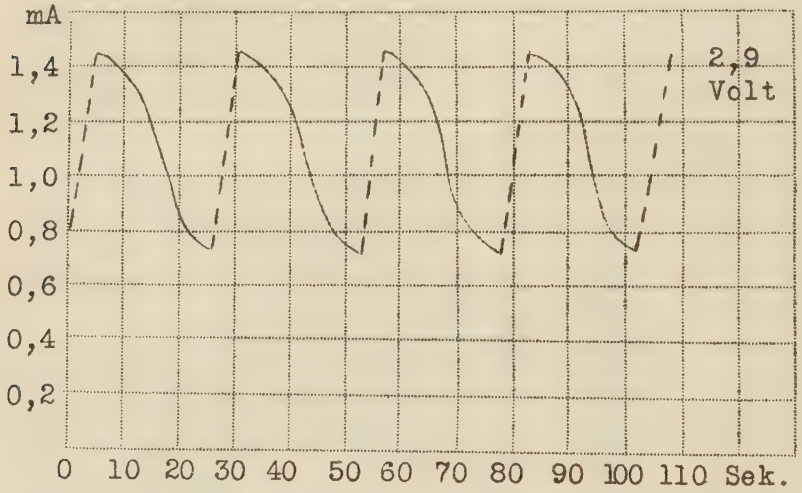


Fig.19.

Stromstärke-Schwingungen an der Zinkanode als Funktion der Zeit. Elektrolyt: Bariumpikrat in Methylalkohol. Elektrodengröße 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

2,9 Volt angel.Spann.

mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
0,72	-	1,46	57
1,46	5	1,40	62
1,4	10	1,20	67
1,2	15	1	69
1	18	0,8	72
0,8	21	0,72	77
1,72	26	1,46	83
1,46	31	1,4	88
1,4	36	1,2	92
1,2	41	1	94
1	44	0,8	97
0,8	47	0,72	102 usw.

k. Magnesiumanode: Als einzige der bisher beschriebenen Elektroden entwickelt die Magnesiumanode schon bei niedrigsten Stromdichten ein Gas. Die Gasentwicklung setzt, wenn man eine Spannung an die Elektrode legt, ein, hört aber nach Wegnahme der Spannung wieder auf. Das Gas besteht zum größten Teil aus Wasserstoff, der durch das in Lösung gehende Magnesium frei gemacht wird. Neben Wasserstoff entwickelt sich aber auch Sauerstoff und Kohlendioxyd. Bei der Durchführung einer Reihe von Gasanalysen ergab sich, daß die Verhältnisse innerhalb des Gasgemisches vollkommen inkonstant sind. Im Folgenden sind einige Analysenergebnisse nebeneinander gestellt. Die Analysen wurden mittels eines Orsat-Apparates ausgeführt.

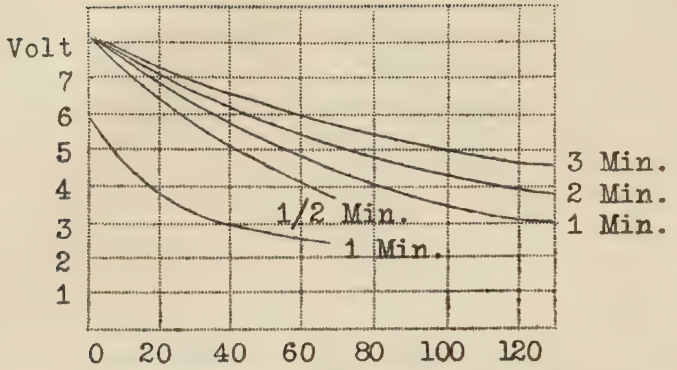
Analyse Analysenergebnisse.

Nr.	Kohlendioxyd	Sauerstoff	Wasserstoff.
1	6,6 %	16,6 %	15,3 %
2	6,13%	11,2 %	69,07%
3	1,88%	16,9 %	47,5 %
4	7,31%	14,63%	43,9 %
5	3,79%	11,66%	63,84%
6	5,06%	12,65%	57,4 %
7	1,44%	14,49%	47,25%
8	3,2 %	11,59%	59,93%

Die Elektrolysen wurden mit einer Stromstärke von 115 mAmp. durchgeführt.

8. Verhalten des Anodenpotentials nach Unterbrechung des Stromes.

a. Platinanode: Wird der Strom unterbrochen, so behält die Anode zunächst einen Teil ihres Anodenpotentials bei. Dieses klingt im Lauf der Zeit ab. Das Abklingen erfolgt umso schneller, je kürzer die Zeit des Stromdurchganges war. Fig. 20 zeigt den zeitlichen Abfall des Anodenpotentials nach einem Stromdurchgang von 1/2, 1 und 2 Minuten Dauer bei einer Stromdichte von 30 mAmp/cm^2. Die Kurven, die bei längerem Stromdurchgang erhalten werden, fallen mit der Kurve für 2 Minuten langen Durchgang zusammen.



Sekunden nach Unterbrechung d.Stromes.
Fig.20.

Abfall des Anodenpotentials nach Unterbrechung des Stromdurchgangs.
Obere Kurvenschar: nach 3, 2, 1, 1/2 Min. Stromdurchgang bei 30 mAmp/cm^2 oberhalb des Sprungs.
Untere Kurve: nach 1 Min. Stromdurchgang bei 7,5 mAmp/cm^2 unterhalb des Sprungs.

Stromdichte 30 mAmp/cm^2.

3 Min. Stromdurchgang		2 Min. Stromdurchgang	
An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.
0,799	12	0,733	13
0,733	24	0,599	42
0,665	38	0,533	60
0,599	57	0,466	75
0,533	88	0,399	104
0,466	108	0,33	135
0,433	120	0,266	200
0,399	130	0,233	270
0,33	180		
0,266	250		
0,233	360		

1 Min. Stromdurchgang		1/2 Min. Stromdurchgang	
An.Pot.i.V.	Sek.	An.Pot.i.V.	Sek.
0,733	10	0,733	7
0,599	35	0,599	26
0,533	51	0,533	36
0,466	66	0,466	48
0,399	82	0,399	64

Fortsetzung:

1 Min. Stromdurchgang	
An.Pot.i.V.	Sek.
0,33	103
0,266	145
0,233	200

Stromdichte 7,5 mAmp/cm^2

1 Min. Stromdurchgang	
An.Pot.i.V.	Sek.
0,498	10
0,356	27
0,284	45
0,249	65

b. Silberanode: Bei der Aufnahme von Stromdichte-Zeit-Kurven erwies sich, daß bei Silberelektroden der Verlauf einer Stromdichte-Zeit-Kurve davon abhängig war, wie lange Zeit seit dem vorhergehenden Stromdurchgang verstrichen war. Wir verfuhren nun so, daß wir zunächst einen Strom durch das System schickten, bis der Sprung sich einstellte. Dann wurde unterbrochen und nach einer gestoppten Zeit von 1/2, 1, 2, 3, 5 Minuten Pause der Strom unter gleichen Bedingungen wieder geschlossen und die Stromdichte-Zeit-Kurve wieder aufgenommen. Wenn die Resultate auch nicht sehr gut reproduzierbar sind, so zeigt sich doch ganz deutlich, daß nach kurzer Stromunterbrechung der Sprung im Anschluß an den erneuten Stromschluß schneller erfolgt als nach längerer Unterbrechung. In Fig.21 sind die Gebiete eingetragen, in die die Stromdichte-Zeit-Kurven fallen, wenn nach 1 bzw. 2 oder 3 Minuten Unterbrechung der neue Stromschluß erfolgt. In das Gebiet für 3 Minuten Unterbrechung fallen auch die Kurven für längere Unterbrechungen. Der Abfall des Anodenpotentials an Silberelektroden erfolgt relativ langsam.Der durch Stromdurchgang an der Silberanode geschaffene Zustand wirkt also auch nach Unterbrechung des Stromes noch nach,sodaß bei erneutem Stromschluß auf dem vom vorigen Durchgang noch erhalten gebliebenen aufgebaut werden kann.

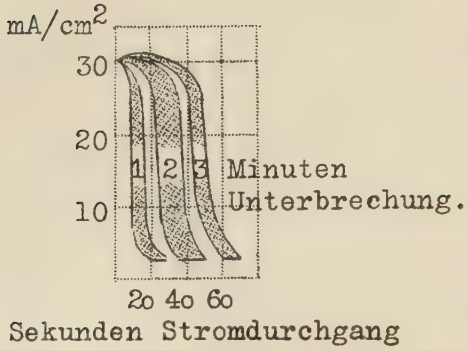


Fig. 21.

Stromdichte-Zeit-Kurven bei Stromschluß an Silberanode nach 1, 2, 3 Minuten Unterbrechung.

3 Min. Unterbrechung mAmp/cm^2	Sek.	2 Min. Unterbrechung mAmp/cm^2	Sek.	1 Min. Unterbrechung mAmp/cm^2	Sek.
32	3	32	3	31,6	3
32,8	10	32,4	6	30	6
32,4	22	32	14	24	8
32	26	31,6	18	8	11
31,2	33	31,2	21	4	14
30	39	30,8	24	3,2	18
28	45	30	28	2,8	22
26	47	28	33		
12	52	24	37	Wiederholung	
8	54	12	39	31,6	3
4	60	6,0	43	31,6	8
3,2	64	4,4	46	30	12
2,8	67	3,6	49	28	15
		2,8	55	24	17
Wiederholung				6	20
32	2	Wiederholung		4	22
32,8	4	30,8	2	2,8	26
33,2	7	31,6	6		
33,2	15	31,2	11	Wiederholung	
32,8	19	30,0	15	33	3
32,4	25	28	20	31,6	7

Fortsetzung:

3 Min. Unterbrechung		2 Min. Unterbrechung		1 Min. Unterbrechung	
mAmp/cm^2	Sek.	mAmp/cm^2	Sek.	mAmp/cm^2	Sek.
32	28	24	23	30	10
31,2	33	8	27	28	13
30	38	4	30	8	18
28	42	2,8	35	4	22
24	46			3,2	27
8	50			2,8	31
4,4	56				
3,6	59				
3,2	63				

9. Verhalten des Anodenpotentials, Kathodenpotentials und der Stromdichte bei Änderung des Elektrolyten.

Fig. 22 und 23 zeigen die Kathodenpotentiale, Anodenpotentiale und Stromdichten als Funktion der angelegten Spannung bei einer methylalkoholischen Lösung von Ammoniumpikrat einerseits und einer methylalkoholischen Lösung von Ammonium-2,6-di-nitro-4-chlorphenolat andererseits. Die Stromstärke- Zeit-Kurven zeigen für die gelösten Stoffe charakteristische Formen (Fig.24). Selbstverständlich kann man auch hier die Einstellung des Anodenpotentials im Verhältnis zur Zeit zur Darstellung bringen, was für das Ammoniumpikrat in Fig. 25 geschehen ist.

Tabellen zu Fig. 22.

V.angel. Spann.	Stromdichte	Anoden-potential i.V.	Kathoden-potential i.V.
1	0,16	0,666	-
2	1,84	1,08	0,856
3	5,52	1,40	1,45
4	9,2	1,66	2,01
5	12,4	2,06	2,76
7	12,8	3,47	3,13
9	21,6	4,39	4,03
11	30,4	5,33	4,91

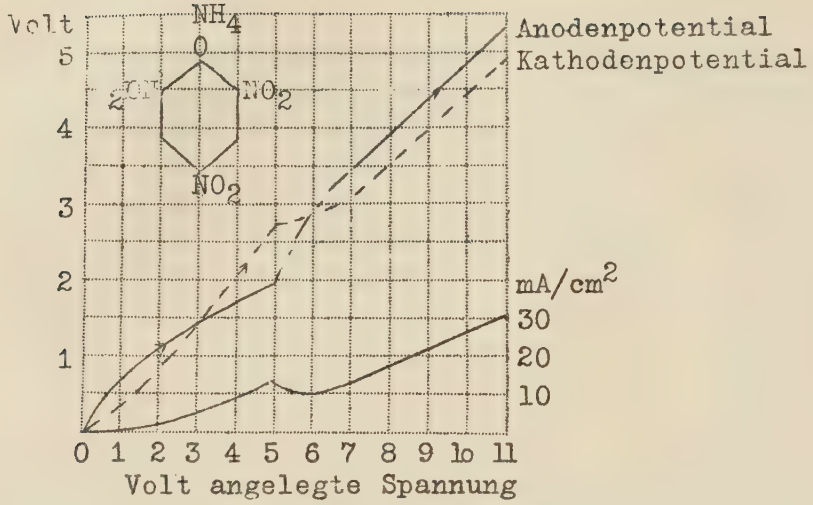


Fig.22.

Anodenpotential, Kathodenpotential, Stromdichte als Funktion der angelegten Spannung. Elektrolyt: Ammoniumpikrat in Methylalkohol. Platinelektroden. Elektrodenfläche 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

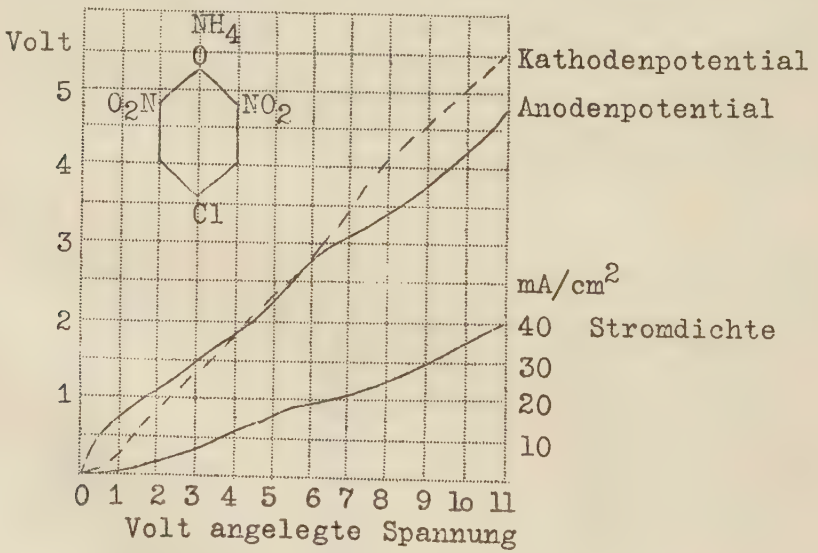


Fig.23.

Anodenpotential, Kathodenpotential, Stromdichte als

Funktion der angelegten Spannung. Elektrolyt: Ammonium-2,6-di-nitro-4-chlor-phenolat. Platinelektrodenfläche 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Tabellen zu Fig.23.

V.angel. Spann.	Stromdichte	Anoden-potential i.V.	Kathoden-potential i.V.
1	0,24	0,773	0,211
2	2,56	1,047	0,851
3	6,56	1,43	1,34
4	10,48	1,82	1,78
5	15,36	2,26	2,38
6	19,2	2,82	2,82
7	21,6	3,14	3,45
9	30	3,79	4,55
11	39,2	4,77	5,49

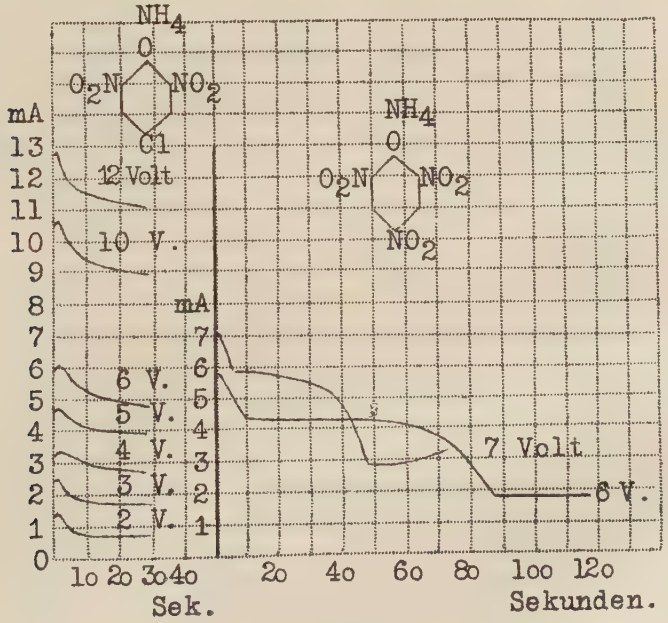


Fig.24.

Stromstärke-Zeit-Kurven bei verschiedenen Elektrolyten. Platinelektrodenfläche 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Tabellen zu Fig.24.

Ammonium-2,6-di-nitro-4-chlor-phenolat.

12 Volt angel.Spann.		10 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
13	1	10,6	2	6	2
12	3	10	4	5,6	4
11,6	7	9,6	6	5,4	6
11,4	15	9,4	9	5,2	9
		9,2	15	5	13
		8,8	30	4,8	30

5 Volt angel.Spann.		4 Volt angel.Spann.		3 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
4,6	3	3,3	3	2,4	2
4,2	6	3	7	1,9	4
4	12	2,8	15	1,8	9
3,8	30			1,7	17
				1,66	24
				1,64	30

2 Volt angel.Spann.

mAmp.	Sek.
1,3	2
0,9	3
0,7	10
0,68	13
0,66	17
0,64	25
0,62	35

Ammoniumpikrat.

7 Volt angel.Spann.		6 Volt angel.Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
7,2	2	5,8	1
6	5	5	6
5,8	8	4,6	8
5,6	20	4,4	10

Forts.s.S.47.

Fortsetzung:

7 Volt angel. Spann.		6 Volt angel. Spann.	
mAmp.	Sek.	mAmp.	Sek.
5,4	30	4,2	30
5,2	35	4	53
5	38	3,8	67
4,6	40	3,6	71
4	44	3,2	75
2,8	47	3	77
2,8	56	2,8	80
3	70	2	84
		1,8	87
		1,8	120
		2	150

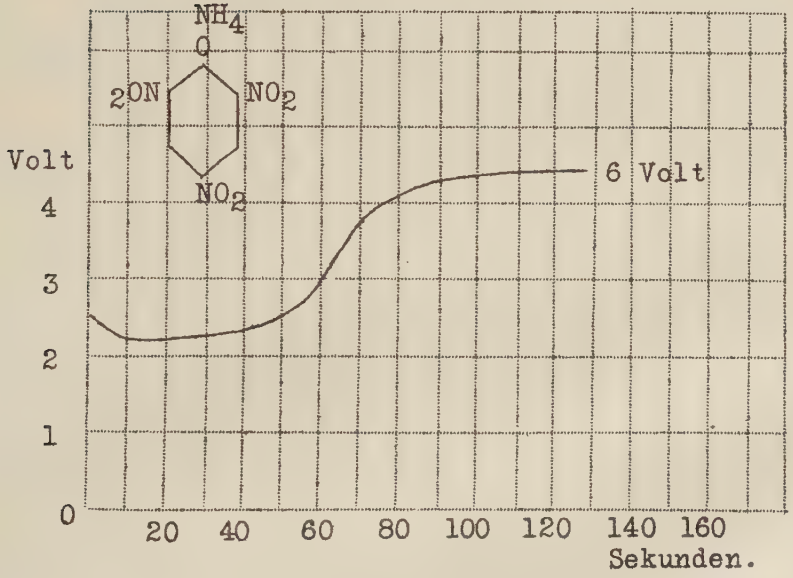


Fig.25.

Anodenpotentialsprung beim Ammoniumpikrat. Platinelektrodenfläche 0,25 cm^2. Abstand 8 cm.

Tabelle zu Fig. 25.

6 Volt angel. Spann.

An.Pot.i.V.	Sek.
2,34	5
2,17	13
2,24	20
2,28	25
2,31	40
2,46	50
4,19	80
4,34	100
4,31	130

10. Elektrolysenprodukte.

Die Elektrolysen von Bariumpikrat in wasserfreiem Methylalkohol zwischen Platinelektroden, die der Aufklärung der Elektrolysenprodukte dienten, wurden in einem Gefäß durchgeführt, bei dem der Anodenraum vom Kathodenraum durch ein mit den Gefäßwandungen verschmolzenes Diaphragma aus Sinterglas derart getrennt war, daß eine Diffusion kaum möglich war, die Ionen aber unter der Wirkung des elektrostatischen Feldes hindurch wandern konnten. Wenn man nun einige Zeit elektrolysiert hatte, traten folgende Produkte auf:

a. Anodenraum: Der Anolyt färbte sich mit der Zeit rot. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols blieb ein rotes Harz zurück, das in Methylalkohol gut löslich war. Der abgedampfte Methylalkohol enthielt Blausäure, die man ohne weiteres schon durch den Geruch erkennen konnte. Sie wurde durch die Berlinerblaureaktion identifiziert.

Das rote Harz wurde dann einer vorsichtigen Destillation im Vakuum unterworfen. Zwischen 90° und 170° C ging ein farbloses Öl über, das nach kurzer Zeit in schönen, langen Nadeln erstarrte. Schmelzpunkt und Verbrennung ergaben, daß es sich um "Oxalsäure+2 Wasser" handelte. Ferner konnte schon Nising in seiner Arbeit folgende Stoffe nachweisen: Pikrinsäure, Formaldehyd und Ameisensäure.

Während der Elektrolyse bedeckte sich die Anode auf der der Kathode zugewandten Seite mit einem feinen Überzug, ferner bildeten sich Kristalle von Bariumnitrat.

b. Kathodenraum: Im Kathodenraum schied sich im Lauf der Elektrolyse ein rotbrauner Körper aus. Wenn man das Produkt mit Säuren kochte, trat nach einiger Zeit Blausäuregeruch auf. Es wurde untersucht, ob der Körper eine einheitliche Substanz sei. Man zersetzte ihn in einem Kolben mit einer Säure. Dabei entwickelte sich das Gas, das mit Hilfe eines Stickstoffstromes zur quantitativen Absorption durch einen Kaliapparat geleitet wurde. Das in dem Kolben zurückgebliebene Barium wurde als Bariumsulfat bestimmt. Die Ergebnisse von verschiedenen Analysen lassen erkennen, daß hier kein einheitlicher Körper vorlag.

Analysenergebnisse.

Analyse	Einwage	Kaliapparat	Bariumgehalt
1	1,5912 g	0,0528 g = 3,47 %	42,28 %
2	1,9218 g	0,1079 g = 5,61 %	41,48 %
3	1,6591 g	0,1319 g = 7,95 %	35,75 %
4	2,1465 g	0,0794 g = 3,7 %	37,69 %

c. Elektrolysenprodukte bei Verwendung von in Lösung gehenden Anoden: Wenn man als Anoden Metalle nahm, die im Lauf der Elektrolysen in Lösung gingen wie z. B. Kupfer, Zink, Zinn, Nickel, Cadmium, Silber, Magnesium u.a., so konnte man folgendes feststellen: An der Anode trat zunächst eine Schlierenbildung auf, die solange der Strom durchgeschickt wurde verblieb. Langsam zeigte sich dann im Kathodenraum eine leichte Trübung, die später in flockige Kristalle überging. Wenn man diese Kristalle auf das Anodenmaterial hin prüfte, so konnte man das in Lösung gegangene Metall fast quantitativ wiedererhalten. Die ausgeschiedenen Kristalle waren je nach Wahl des Anodenmaterials verschieden gefärbt.

Die Metalle gingen nicht alle den Faradayschen Gesetzen entsprechend in Lösung. Am idealsten war es beim Kupfer, bei dem die Werte zwischen in Lösung gegangenem Metall und einem in den Stromkreis eingeschalteten Kupfer-Coulombmeter übereinstimmten. Das Magne-

sium ging ungewöhnlich schnell in Lösung, während das Nickel kaum in Lösung ging. Im übrigen zeigte jedes Metall vollkommen individuelle Eigenschaften.

11. Deutung der Versuchsergebnisse.

Die durch anodische Entladung von Pikrinsäureionen primär entstandenen Pikratradikale sind sehr reaktionsfähig, und zwar können sie oxydierend auf das Lösungsmittel wirken (Ameisensäure, Formaldehyd, Oxalsäure) als auch zertrümmernd auf das Pikrinsäuremolekül (Salpetersäure, Blausäure). Hier zeigt sich eine gewisse Analogie zu der Wirkung von Perschwefelsäure auf Pikrinsäure, die zu den gleichen Reaktionsprodukten führt. Das Auftreten des mit einem Absinken der Stromstärke verbundenen Sprungs des Anodenpotentials kann man durch die Annahme erklären, daß infolge der Entladung der Pikratlösung an der Anode in deren nächster Umgebung ein Stoff entsteht und sich anreichert, der sich beim Überschreiten einer gewissen Konzentration auf der Anode niederschlägt und sie bedeckt. Dieser Stoff ist in Methylalkohol löslich. Seine Konzentration wird also bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der er sich bildet (Stromdichte), und die Geschwindigkeit, mit der er von der Anode weg in die Lösung hineindiffundiert. Ist die Bildungsgeschwindigkeit größer als die Diffusionsgeschwindigkeit, so kommt es zur Ausbildung der Anodenschicht, die dann das Eintreten des Sprungs des Anodenpotentials und das Absinken der Stromstärke zur Folge hat. Ist die Stromdichte klein, so diffundiert der gebildete Stoff so schnell weg, daß die zur Ausbildung der Schicht notwendige Konzentration nie erreicht wird. Ist die Stromdichte größer als die Diffusionsgeschwindigkeit des gebildeten Stoffes, so findet eine Anreicherung des gebildeten Stoffes statt, die nach einer gewissen Zeit zur Bildung der Anodenschicht führen muß. Je größer der Überschuß der herrschenden Stromdichte gegenüber der kritischen Stromdichte ist, desto schneller gewinnt die Bildungsgeschwindigkeit die Oberhand über die Diffusionsgeschwindigkeit, desto eher kommt es zum Sprung. Im Einklang hiermit steht, daß intensives Rühren der Anodenflüssigkeit das Eintreten des Sprungs

verzögert. Das Erzeugen einer Strömung wirkt wie eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit. Die Wirkung der Temperatur auf die kritische Stromdichte ist so zu erklären, daß einerseits die Löslichkeit des gebildeten Körpers erhöht wird, andererseits die Diffusionsgeschwindigkeit vergrößert wird. Daß die kritische Stromdichte in Aceton einen höheren Wert hat als in Methylalkohol, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Schichtmaterial in Aceton leichter löslich ist als in Methylalkohol. Beide Effekte wirken im Sinn der Verzögerung des Sprunges. Die gebildete Schicht überzieht die Anode wie ein Film, sie setzt dem Stromdurchgang einen höheren Widerstand entgegen als die Elektrolytlösung. Es kommt zu einer neuen Verteilung des angelegten Potentials auf die einzelnen Abschnitte der Strombahn - daher der Strung im Anodenpotential. Mit der Ausbildung der Schicht ist aber auch eine Polarisation der Anode verbunden, wie aus den Messungen des Abfalls des Anodenpotentials nach Unterbrechung des Stromes hervorgeht (Fig.20 und 21). Hat sich die Anodenschicht einmal gebildet, so kann sie durch Auflösung wieder zum Verschwinden gebracht werden. Hierzu ist notwendig, daß die Konzentration des sie erzeugenden Stoffes in ihrer Umgebung infolge der Diffusion unter die Löslichkeit sinkt. Zum Erhalten der Schicht ist also eine Stromdichte notwendig, die zumindest immer so viel von dem Stoff der Anodenschicht nachliefert, als durch Diffusion verschwindet. So kommt man zur Erklärung der oberen kritischen Stromdichte. Daß die obere kritische Stromdichte einen geringeren Wert hat als die untere, liegt wohl daran, daß zur Erzeugung der Schicht eine Übersättigung erzielt werden muß, während zur Erhaltung der Schicht die Konzentration nur auf dem Niveau der Löslichkeit gehalten zu werden braucht. Das Verhalten der Anodenschicht ist nun nicht nur von dem Material abhängig, aus dem sie besteht, sondern auch von dem Material der Elektrode, an der sie haftet. An Silberanoden scheint sich geradezu eine Verbindung zwischen Elektrodenmaterial und Schichtmaterial zu bilden, die dem Stromdurchgang hohen Widerstand entgegen setzt, relativ schwer löslich ist und große Haftfestigkeit be-

sitzt. Die bei der Elektrolyse von Bariumpikrat an der Anode beobachteten Erscheinungen dürften viel Ähnlichkeit mit den von W.J. Müller beobachteten Passivierungserscheinungen besitzen.

III. Zersetzungsspannungen an verschiedenen substituierten Ammonium-di-nitro-phenolaten.

Im Verlauf der Arbeit ergab sich die Frage, ob eine Veränderung des p-Substituenten im Pikrylrest auf die elektrostatischen Verhältnisse einen Einfluß ausüben könnte. Es wurde zu diesem Zweck nach einander die Zersetzungsspannung des Ammoniumpikrats, Ammonium-2,6-di-nitro-4-chlor-phenolats, Ammonium-2,6-di-nitro-phenolats und des Ammonium-2,6-di-nitro-4-methyl-phenolats gemessen. Dabei stellte es sich heraus, daß die Zersetzungsspannung in jedem Fall bei ungefähr 1,6 Volt angelegter Spannung liegt. Unterhalb von 1,6 Volt ist praktisch überhaupt kein Stromdurchgang vorhanden; dieser setzt vielmehr erst nach dem Überschreiten von 1,6 Volt ein und steigt dann stark an. p-Substituenten haben also keinen Einfluß auf die elektrostatischen Eigenschaften.(Fig.26)

Tabellen zu Fig.26.

Volt angel.Spann.	mAmp.	Volt angel.Spann.	mAmp.
1	0,02	1	0,3
2	1,4	1,5	0,6
3	3,1	2	1,0
4	4,6	2,5	1,85
5	5,2	3	2,9
6	7,8	3,5	4,35
7	9,5	4	5,7
8	11,2	4,5	7,2
		5,5	10,4
		6	12,1

Volt angel.Spann.	mAmp.	Volt angel.Spann.	mAmp.
1	-	1	0,1
1,2	0,05	1,3	0,3

Fortsetzung:

Volt angel.Spann.	mAmp.	Volt angel.Spann.	mAmp.
1,5	0,3	1,5	0,5
1,8	0,75	2	1,1
2	1,2	2,5	2,1
2,2	1,65	3	3,4
2,4	2,35	3,5	4,6
2,6	2,95	4	6,0
2,8	3,4	4,5	7,35
3,2	4,3	5	8,7
3,6	5,35	5,5	9,8
4	6,4		
4,5	7,8		
5	9,2		
5,5	10,3		

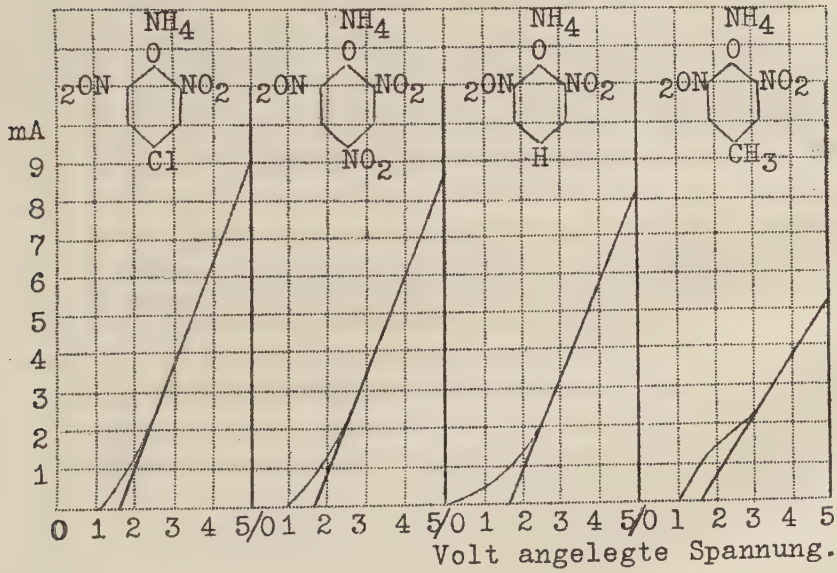


Fig. 26.

Zersetzungsspannungen von verschieden substituierten Ammonium-di-nitro-phenolaten.

IV. Der Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Di-nitro-anisolen.

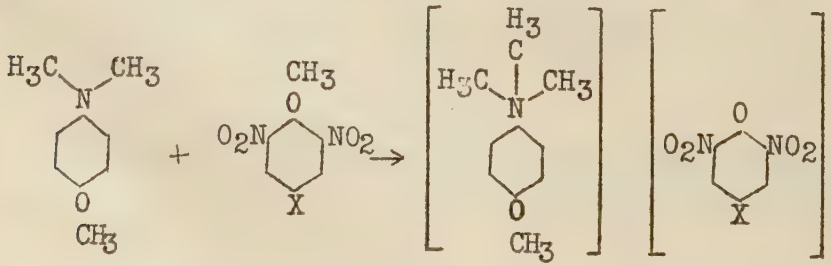
1. Einleitung:

Es ist bekannt, daß Substituenten, die in den Kern aromatischer Verbindungen eingeführt werden, die Eigenschaften dieser Körper weitgehend mitbestimmen. Ältere Untersuchungen (Ostwald, Bredig, u.a.) haben erwiesen, daß die Basizität der aromatischen Amine und die Acidität der Phenole durch Substituenten beeinflußt wird. Hertel und Römer haben nachgewiesen, daß Substituenten für den strukturellen Feinbau der Kristallgitter aromatischer Körper ausschlaggebend bestimmen. Im Folgenden handelt es sich um Versuche, die den Einfluß von Substituenten durch zahlenmäßig angebbare und vergleichbare Größen erfassen und geeignet sind, die Substituenten zu charakterisieren.

Die zu charakterisierenden Einflüsse der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in den Di-nitro-anisolen wurden dadurch bestimmt, daß man die Substitutionsprodukte einer einfachen Reaktion unterwarf, deren Verlauf einem einfachen Gesetz folgte und experimentell leicht verfolgt werden konnte. Für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dann die jeweilige Konstante ermittelt, und zur Charakterisierung des Einflusses des Substituenten benutzt.

Den Versuchen wurde einerseits die Aufnahme einer dritten Methylgruppe seitens der Di-methyl-aminogruppe des p-Di-methyl-anisidins zugrunde gelegt, andererseits die Abgabe der Methylgruppe aus der Methoxygruppe des verschieden substituierten Di-nitro-anisols.

Die Reaktionen verlaufen also alle nach dem Schema:



Hierin bedeutet X die Substituenten Cl, H, CH_3.

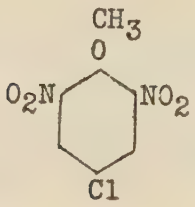
Für die Wahl der genannten Reaktionsgruppen sprachen folgende Gründe:

1. Alle Reaktionen verlaufen ohne Nebonreaktionen und praktisch bis zum Ende nach der angegebenen Formel.
2. Es handelt sich um reine Additionsreaktionen, sodaß die Komplikationen vermieden werden, die doppelte Umsatzreaktionen mit sich bringen.
3. Die eigentliche Reaktion vollzieht sich immer zwischen den gleichen Gruppen, nämlich der $N(CH_3)_2$-Gruppe und der OCH_3-Gruppe, die ihrerseits in allen Fällen einfach an ein Ringkohlenstoffatom gebunden sind.
4. Bei Einführung der Substituenten in die Para-Stellung des Dimethylanilins ist keine "sterische Hinderung" zu befürchten.
5. Die Kinetik der Reaktion folgt streng dem einfachen bimolekularen Schema $dc/dt = k(a-x).(b-x)$.
6. Die Reaktionen verlaufen mit gut meßbarer Geschwindigkeit in Aceton, in dem alle Ausgangsstoffe und Endprodukte hinreichend löslich sind.
7. Da die Ausgangsstoffe Nichtelektrolyte sind, kann der Verlauf der Reaktion durch Messen der elektrolytischen Leitfähigkeit bequem verfolgt werden.
8. Es gelingt, das Lösungsmittel, die Ausgangsstoffe und die für die Eichung erforderlichen Reaktionsprodukte auf präparativem Weg in analytischer Reinheit darzustellen.

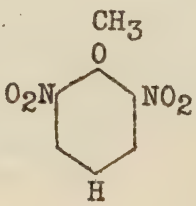
2. Herstellung der zu den Messungen erforderlichen Reagenzien.

a. Herstellung des 2,6-Di-nitro-p-kresols: Man läßt die Lösungen von 2 Teilen p-Kresol in 2 Teilen Eisessig und von 3 Teilen Salpetersäure (D = 1,5) in 3 Teilen Eisessig unter starker Kühlung langsam zusammenfließen, gießt nach beendigter Nitrierung in Wasser, destilliert die gelbbraune Masse zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen 2-Nitro-p-kresols mit Wasserdampf und kristallisiert das zurückbleibende 2,6-Di-nitro-p-kresol aus Alkohol um. Schmelzpunkt 80,5°. (Frische A 224, 138, 139, vgl. Ch.Am.19, 533.)
Das 2,6-Di-nitro-4-chlor-phenol und das 2,6-Di-nitrophenol stammte von der Firma "Fraenkel und Landau".

b. Methylierung der Phenole: Die Phenole werden über die Silbersalze mit Methyljodid methyliert.
Es wird eine Aufschwemmung von frischem Silberkarbonat (aus Silbernitrat und Natriumkarbonat in stöchiometrischem Verhältnis) unter Umrühren zu dem in siedend heißem Wasser gelösten 2,6-Di-nitro-p-kresol gegeben. Dabei scheidet sich das Silbersalz aus. Die Kristalle werden aus heißem Wasser umkristallisiert (schöne, dunkelrote, lange Nadeln). Das Silbersalz wird mit einer entsprechenden Menge Methyljodid zusammengegeben. Die Reaktion verläuft ohne weiteres quantitativ. Das Anisol wird von dem mitentstandenen Silberjodid im Extraktor mittels Methylalkohol getrennt. Die Kristalle des Anisols sind lange, farblose Nadeln. Man kristallisiert sie aus Alkohol oder Äther, in denen das Anisol leicht löslich ist, um. Schmelzpunkt 122°. (Staedel A 217, 170.)
Die Methylierung der beiden anderen Phenole geschieht in derselben soeben beschriebenen Weise.



Schmelzpunkt: 68°
farblose Nadeln
Silbersalz: Hellrot.

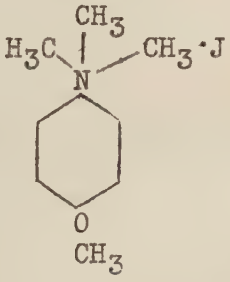


Schmelzpunkt: 117°
farblose Nadeln
Silbersalz: Dunkelrot.

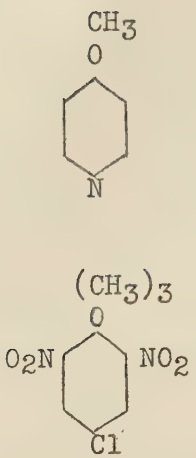
c. Herstellung des p-Di-methyl-anisidins: Als Acceptor wird für die folgenden Messungen das p-Di-methyl-anisidin benutzt. Das p-Anisidin wird in Dimethylsulfat eingetragen. Es werden 2 Molgewichte Dimethylsulfat verwendet. Das zweite Molgewicht wird zugegeben, nachdem die Reaktionen mit dem ersten vollendet ist. nach einstündigem Erhitzen auf 120° wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, das abgeschiedene Öl abgehoben oder ausgeäthert und zur Bindung von Mono-methyl-anisidin mit dem halben Gewicht an Essigsäureanhydrid versetzt. Aus der schwach essigsauren Lösung wird dann

die Dimethylbase mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem alkalisch gemachten Destillat durch Filtration isoliert. Die Ausbeute läßt sich außerdem noch steigern durch Destillation der ursprünglichen wässrigen Lauge nach Zusatz von weiterem Ätznatron, am bequemsten aus einer kupfernen Retorte. Dabei wird die in reichlicher Menge vorhandene quarternäre Base glatt in Dimethylanisidin und Methylalkohol zerlegt. Dimethylanisidin wird am besten aus der vierfachen Menge 60%igen Alkohols umkristallisiert. Man erhält es so in glänzenden schwach rosa gefärbten Blättern, die ihre Farbe bei wiederholtem Umkristallisieren völlig verlieren. Die Base besitzt einen charakteristischen Geruch mit dem Unterton des Dimethylanilins. Sie schmilzt scharf bei 49°. (Wieland, Ernst Wecker.)

d. Herstellung der Reaktionsprodukte: Da die im Folgenden gemessenen Reaktionen so langsam verliefen, daß die Reaktionsprodukte, auch nach tagelangem Kochen, nicht kristallisiert erhalten werden konnten, wurden sie auf folgendem Weg dargestellt: Das Di-methyl-p-anisidin wird in Benzol gelöst und mit Methyljodid im Überschuß versetzt. Das Methyljodid lagert sich an das Di-methyl-p-anisidin an, wobei sich unten stehender Körper ausscheidet.



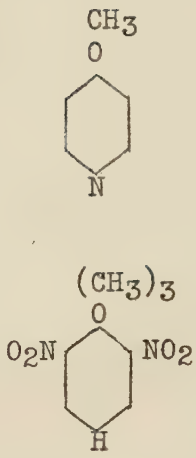
Dieses Produkt wird mit den Silbersalzen der verschieden substituierten Phenole umgesetzt. Dabei entstehen folgende Reaktionsprodukte:



Schmelzpunkt 152°
orange

Verbrennung

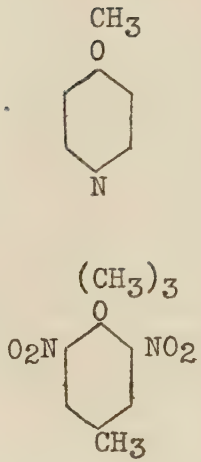
	C	H_2
Theor.	50,05%	0,47%
Prakt.	49,74%	0,42%



Schmelzpunkt 106°
nicht scharf
bräunlich rot

Verbrennung

	C	H_2
	54,99%	0,55%
	54,3 %	0,55%



Schmelzpunkt 139°
dunkelrot

Verbrennung

	C	H_2
	56,17%	0,58%
	55,92%	0,58%

3. Gang der Untersuchung.

Alle Substanzen waren in Aceton soweit löslich, daß 0,2 molare Lösungen hergestellt werden konnten. Das Aceton hatte eine Leitfähigkeit, die geringer war als 10^{-7}. Von den Lösungen wurden je 50 cm^3 im Reaktionsgefäß zusammengegeben, sodaß das Reaktionsgemisch für jede Komponente 1/10 molar war. Die Messungen lieferten die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit. Die durch die Leitfähigkeit bestimmte Konzentration wurde aus einer Eichkurve, in der die Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration dargestellt war, abgelesen. Die Kinetik der Reaktion folgt streng dem einfachen bimolekularen Schema $dc/dt = k(a-x).(b-x)$. Da die Versuche mit gleichen Konzentrationen der

Reaktionspartner angesetzt wurden, erfolgte die Auswertung nach der Beziehung:

$$k = \frac{x}{t \cdot (a-x) \cdot a}$$

Diese Gleichung liefert die für die Reaktion charakteristischen Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k.

4. Das Reaktionsgefäß.

Das Reaktionsgefäß bestand in Versuch 1 aus drei Glaskolben: a_1, a_2, b. Im Kolben b, der stark 100 cm^3 faßte, fand die Reaktion statt. Die beiden kleineren seitlich oberhalb angesetzten Kolben a_1 und a_2 dionten zur Aufnahme der Lösung. Sie hatten Schliffdeckel, und zwei Glasstöpsel mit Glasstielen trennten sie von Kolben b. Kolben b hatte zwei Ansatzrohre, ein enges zur Einführung des Rührers mit Quecksilberabdichtung und ein weites zur Einführung der Elektroden mit Schliffstöpsel. Zwei runde, senkrecht stehende Platinbleche dienten als Elektroden. Sie waren mit Platindraht an zwei mit Quecksilber gefüllten im Schliffstöpsel eingeschmolzenen Glasröhren befestigt. Eine Glasbrücke zwischen den Röhrchen erhöhte die Stabilität des Systems. Die Elektroden wurden von Zeit zu Zeit zur Vermeidung von Polarisationseffekten frisch platiniert. Die Kapazität des Elektrolytgefäßes wurde mit 0,02 normaler KCl Lösung bestimmt und öfters kontrolliert. (s. Zeichnung S.66)

Für Versuch 2 und 3 wurde ein Gefäß verwandt, das lediglich aus dem Kolben b und einem aufgesetzten Kühler, der mit einem $CaCl_2$-Rohr gegen das Eindringen der Luftfeuchtigkeit, versehen war, bestand.

Das Reaktionsgefäß hing in einem mit einer elektrischen Birne geheizten Thermostaten, der auf $\pm$ 0,1° konstant gehalten werden konnte. Bei der Widerstandsmessung der Lösungen wurde eine Walzenbrücke verwandt, die mit eingebauten Vergleichswiderständen versehen war.

5. Beschreibung der Versuche.

Reaktionsgefäß, Meßkolben und Pipetten wurden sorgfältig getrocknet. Die Substanzen wurden in 10 cm^3 Bechergläsern eingewogen und mit Aceton in auf 120 bzw.

60 cm^3 geeichten Meßkölbchen gespült, die dann mit Aceton aufgefüllt wurden. Je 50 cm^3 einer Lösung der Base und des betreffenden Anisols wurden in die seitlichen Ansatzkolben des Reaktionsgefäßes pipettiert. Nach einigen Minuten, sobald die Lösung die richtige Temperatur hatten, wurden die Schliffstöpsel hochgezogen, und die Lösungen liefen in den Reaktionskolben. Zu Beginn wurde fast jede Minute eine Messung gemacht. Die Häufigkeit der weiteren Messungen variierte mit der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Leitfähigkeiten wurden nach der Beziehung

$$K = \frac{C}{W}$$

berechnet. Die erhaltenen K-Werte sind noch durch Subtraktion des K-Wertes, den die Mischlösungen zur Anfangszeit t = 0 hat, zu korrigieren. Die Leitfähigkeit zur Zeit 0 wurde nicht experimentell bestimmt, sondern unter Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Zeit proportional sei durch Extrapolation der in den ersten Minuten gemessenen Leitfähigkeiten berechnet. Auf diese Weise wurden Fehler, die durch Differenzen zwischen dem wahren und dem angenommenen Reaktionsbeginn entstehen könnten, ausgeschaltet. Die Versuche wurden höchstens bis zum halben Umsatz, der ungefähr einer Leitfähigkeit von K = 0,003 entspricht, verfolgt.

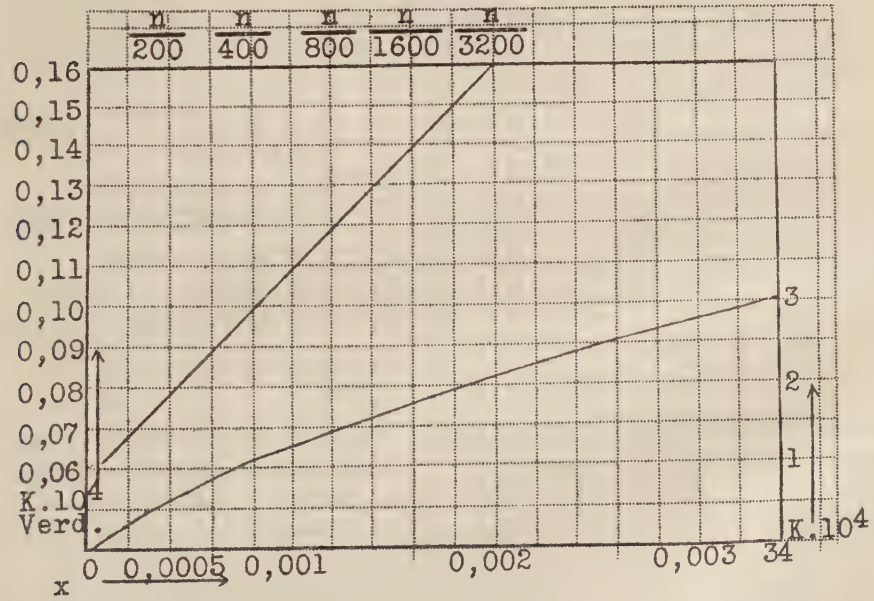
Zur Berechnung von k aus der Gleichung

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}$$

ist außer der Anfangskonzentration, zu der wir a = 0,1 wählen, die Kenntnis des quarternären Salzes nötig, die den in der zugehörigen Zeit t geschehenen Umsatz x der angewandten Base bzw. des Anisols angibt. Um aus den gemessenen Leitfähigkeiten die Konzentrationen ermitteln zu können, bestimmt man mittels der präparativ hergestellten reinen Salze für eine Reihe von Konzentrationen die Leitfähigkeiten. 100 cm^3 einer je nach Bedarf 0,05, 0,025, 0,0125 molaren Salzlösung wurde in das Reaktionsgefäß pipettiert und die Leitfähigkeit bei den entsprechenden Temperaturen gemessen. Daraufhin wurden 50 cm^3 herauspipettiert, durch Zugabe von 50 cm^3 Aceton die Konzentration der Lösung halbiert und wieder gemessen. Dies wurde mehrere Male

wiederholt. Zur Kontrolle wurden mehrere Einwagen gemacht, mit denen entsprechend verfahren wurde. Trägt man zur graphischen Darstellung die Konzentrationswerte auf der Abszisse, die K-Werte auf der Ordinate auf, so gibt die so erhaltene Kurve die Abhängigkeit der Molarität von den verschiedenen Leitfähigkeitswerten an.

Rechnet man die K-Werte auf die Äquivalentleitfähigkeitswerte um und trägt diese auf der Ordinate und die Konzentration auf einer logarithmischen Abszisse auf, dann erhält man als Kurve eine gerade Linie, die die Interpolation erheblich vereinfacht. Mit Hilfe der zurückgerechneten K-Werte und einer Reihe der Linie entnommenen Zwischenwerte wird dann die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit gezeichnet. Aus diesen für die einzelnen Salze verschiedenen Leitfähigkeitskurven können dann die jeweiligen Konzentrationen abgelesen werden.



Versuch 1.

Tabellen zu Versuch 1.

Substanz X	Temperatur °C	Zeit t	Leitfähigkeit K . 10^4	Umsatz x	Konzentration a-x	Konstante k
Cl	45	0	-	-	0,1	-
		4,89	1,0855	0,00083	0,09917	0,01711
		6,33	1,3467	0,00108	0,09892	0,01725
		7,83	1,604	0,00138	0,09862	0,01787
		9,33	1,84	0,00164	0,09836	0,01787
		18,41	3,2461	0,00373	0,09627	0,02099
		19,83	3,4053	0,004	0,096	0,02101

Kapazität des Gefäßes = 1,0409
Mittelwert k = 0,018.

Eichkurve zu Versuch 1.

Konzentration	Leitfähigkeit K.10^4	K.10^4.Verd.	K.10^4.Verd. korr.	Leitfähigk. korr.
$\frac{n}{200}$	3,9142	0,078284	0,078284	3,9142
$\frac{n}{400}$	2,422	0,09688	0,0985	2,4625
$\frac{n}{800}$	1,4904	0,119232	0,119232	1,4904
$\frac{n}{1600}$	0,8658	0,138528	0,1395	0,8718

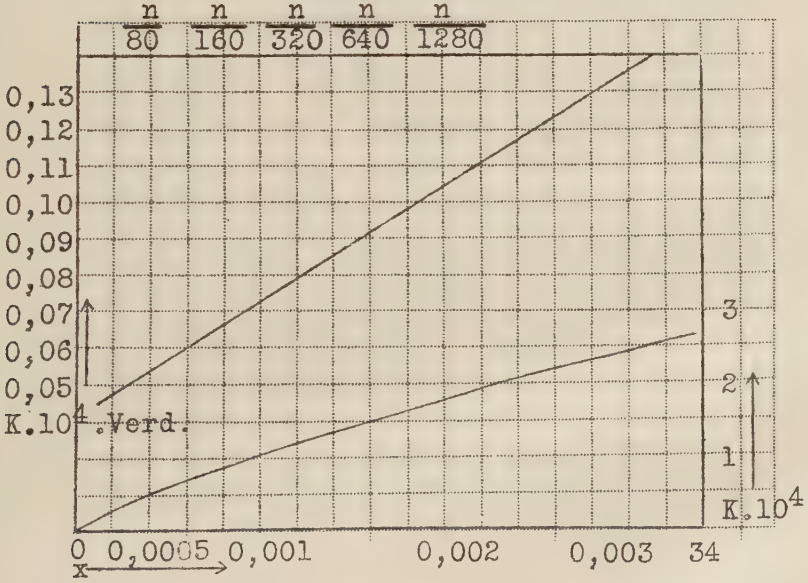
Tabellen zu Versuch 2.

Substanz X	Temperatur °C	Zeit t	Leitfähigkeit K . 10^4	Umsatz x	Konzentration a-x	Konstante k
H	45	0	-	-	0,1	-
		16	0,4236	0,00037	0,09963	0,002321
		20,89	0,52226	0,00047	0,09953	0,002260
		24,91	0,60087	0,00056	0,09944	0,002209

Fortsetzung: Tabellen zu Versuch 2.

Substanz X	Temperatur °C	Zeit t	Leitfähigkeit K . 10^4	Umsatz x	Konzentration a-x	Konstante k
		30,41	0,70373	0,000695	0,0993	0,002301
		40,96	0,8439	0,00082	0,09918	0,002048
		48,16	0,9701	0,00095	0,09905	0,001991
		70,91	1,2935	0,00137	0,09863	0,001932
		88,16	1,5321	0,0017	0,0983	0,001961
		112,41	2,1077	0,00258	0,09742	0,00235

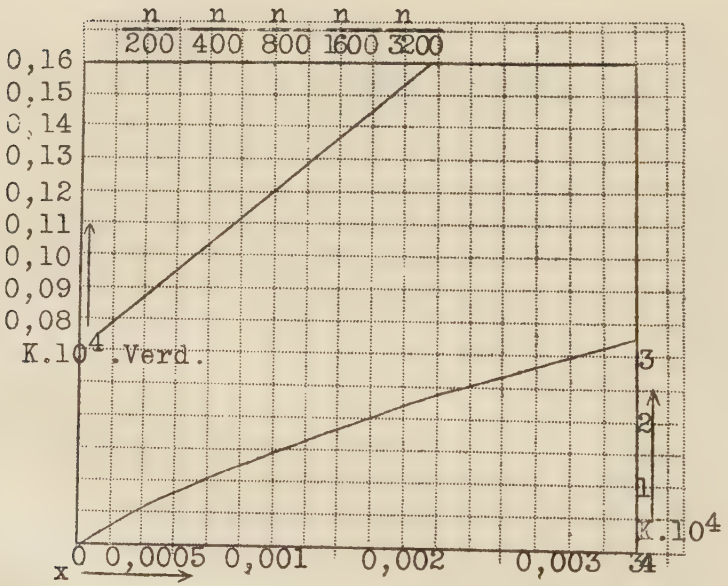
Kapazität des Gefäßes = 0,04152
Mittelwert k = 0,0022.



Versuch 2.

Eichkurve zu Versuch 2.

Konzentration	Leitfähigkeit $K.10^4$	$K.10^4$.Verd.	$K.10^4$.Verd. korr.	Leitfähigk. korr.
$\frac{n}{80}$	6,7134	0,0537072	0,0537072	6,7134
$\frac{n}{160}$	4,1077	0,0657232	0,0662	4,1375
$\frac{n}{320}$	2,4714	0,0790848	0,0790848	2,4714



Versuch 3.

Tabellen zu Versuch 3.

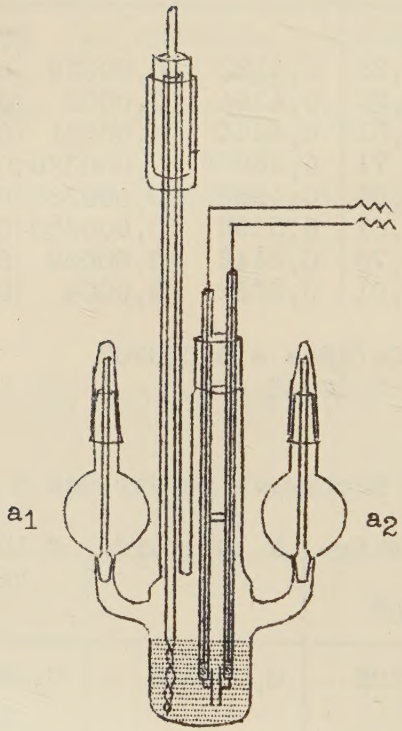
Substanz X	Temperatur °C	Zeit t	Leitfähigkeit K . 10^4	Umsatz x	Konzentration a-x	Konstante k
CH_3	45	0	-	-	0,1	-
		62,29	0,4122	0,00029	0,09971	0,0004669
		66,95	0,4354	0,0003	0,0997	0,0004494
		71,51	0,4444	0,00031	0,09969	0,0004348
		76,71	0,44955	0,000320	0,09968	0,0004280
		86,01	0,4862	0,000335	0,099665	0,0004379
		91,01	0,5092	0,000350	0,09965	0,0004083
		92,76	0,5442	0,00039	0,09961	0,000422
		97,01	0,5682	0,0004	0,0996	0,0004139

Kapazität des Gefäßes = 0,038752
Mittelwert k = 0,00043

Eichkurve zu Versuch 3.

Konzentration	Leitfähigkeit K.10^4	K.10^4.Verd.	K.10^4.Verd. korr.	Leitfähigk. korr.
$\frac{n}{200}$	4,3298	0,086596	0,086596	4,3298
$\frac{n}{400}$	2,2530	0,09012	0,1035	2,5875
$\frac{n}{800}$	1,5048	0,120384	0,120384	1,5048
$\frac{n}{1600}$	0,8708	0,139328	0,1368	0,855

Zeichnung: Reaktionsgefäß s.S.66.



Reaktionsgefäß.

L e b e n s l a u f .

Am 1.November 1911 wurde ich,Franz Krüger, evangelischer Konfession,in Saarbrücken als Sohn des Kaufmanns Franz Krüger und seiner Ehefrau Hedwig geb.Raquot geboren. Ich besuchte in Saarbrücken das staatliche Ludwigsgymnasium und legte 1930 daselbst die Reifeprüfung ab. Das Studium der Chemie begann ich an der Technischen Hochschule in Aachen,wo ich im Wintersemester 1932/33 das erste Verbandsexamen bestand.Nach einem Aufenthalt von je einem Semester an den Universitäten Rostock und München setzte ich mein Studium im Sommer 1934 wieder in Aachen fort, und bestand Ende des Sommersemesters mein zweites Verbandsexamen.

Vorliegende Arbeit begann ich im Wintersemester 1934/35 an der Universität Bonn und konnte sie Ende des Wintersemesters 1935/36 abschließen.